

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Equilíbrio Sólido-Líquido de Ácidos Graxos e Triglicerídeos: Determinação Experimental e Modelagem

Autor: Marlus Pinheiro Rolemberg

Orientadora: Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl
Co-orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Ganzarolli de Oliveira

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Agosto/2002

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	RC43e
V	EX
TOMBO BCI	51699
PROC.	16-833-02
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	88,11,00
DATA	07-12-02
Nº CPD	

CM00176923-3

BIB ID 271559

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

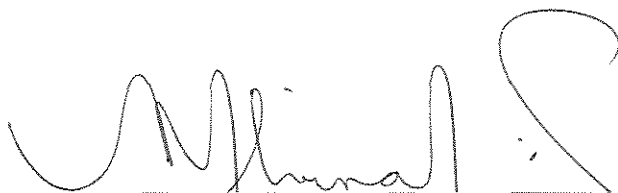
R643e Rolemberg, Marlus Pinheiro
Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicérides: determinação experimental e modelagem / Marlus Pinheiro Rolemberg. --Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientadores: Maria Alvina Krähenbühl, Antonio José de Almeida Meirelles e Marcelo Ganzarolli de Oliveira.

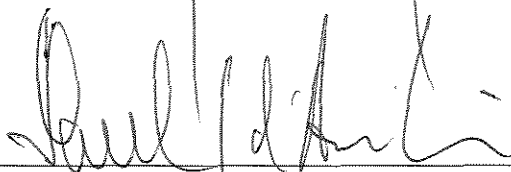
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio sólido-líquido. 2. Termodinâmica. 3. Ácidos graxos. 4. Calorimetria. 5. Óleos e gorduras. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Meirelles, Antonio José de Almeida. III. Oliveira, Marcelo Ganzarolli de. IV. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. V. Título.

Tese de Doutorado defendida por Marlus Pinheiro Rolemberg e aprovada em 31 de julho de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



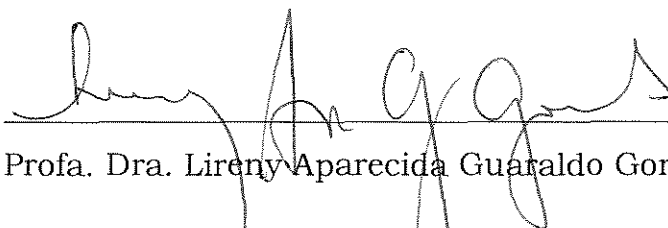
Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl - Orientadora



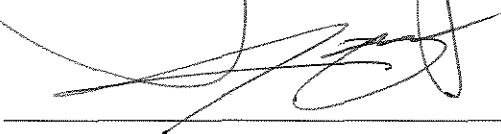
Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila



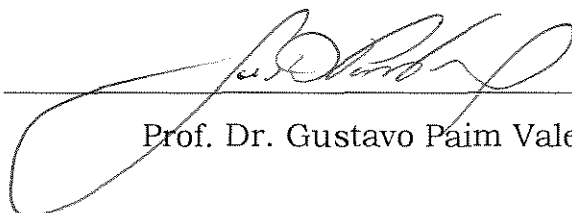
Dr. Jair Francisco Maggioni



Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

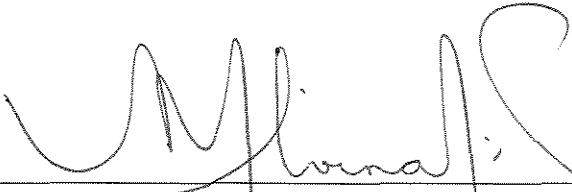


Prof. Dr. Martín Aznar



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em
Engenharia Química.



Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl - orientadora

À Marilsa, pelo amor, companheirismo, incentivo e, além de tudo, compreensão.

Aos meus pais e familiares, pelo apoio irrestrito.

AGRADECIMENTOS

À profa. dra. Maria Alvina, pelo grande profissionalismo, capacidade e por todos os anos de uma ótima, agradável e essencial orientação e amizade.

Ao prof. dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela confiança depositada e a valiosa e recompensadora co-orientação, sem a qual este trabalho não seria possível.

Ao prof. dr. Marcelo Ganzarolli de Oliveira, pela co-orientação e apresentação ao mundo da calorimetria.

Aos amigos do LASEFI por toda ajuda dispensada durante o desenvolvimento experimental da tese.

Aos amigos do LPT, Laura, Nicole, Marcos, Eliana e Laslo pelas discussões técnicas, companheirismo e, principalmente, paciência, tornando o LPT um ambiente agradável e propício ao desenvolvimento deste trabalho.

À todos os amigos, da FEQ ou não, pelo “apoio moral” nas horas difíceis. Em especial: Alexandre, Cíntia, Jair, Renata, Everaldo, Édna, Alberto, Sirlânia.

À minha esposa e toda nossa família, pelo incentivo, carinho e apoio, imprescindíveis em todos os momentos deste trabalho.

Às agências/órgãos de fomento à pesquisa (CAPES, CNPq e FAPESP) pelas bolsas de pesquisa e investimento financeiro.

*"Terra, não é isto que queres?
Ressurgir em mergulho em nós
Não é o teu sonho uma vez se transformar em invisível?
Eu acho que aqui é a Terra invisível
Nós te construímos com as mãos trêmulas
E nós levantamos as tuas torres, átomo sobre átomo
Assim te pode completar, ó catedral!"*

Rainer Maria Rilke

RESUMO

Este trabalho de pesquisa procura apresentar uma contribuição para o estudo do equilíbrio de fases sólido-líquido de sistemas graxos, abordando tanto os aspectos experimentais, como também a modelagem e predição destes sistemas.

Na fase experimental foi avaliada uma técnica relativamente recente para a determinação de dados de equilíbrio sólido-líquido: a Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*). Um dos objetivos principais deste trabalho foi obter uma análise detalhada sobre a técnica citada, avaliando vários aspectos práticos na obtenção dos diagramas para sistemas graxos. Foi feito um estudo sobre a influência de diversos fatores que poderiam alterar a precisão do método na obtenção dos dados. Dentre os fatores possíveis, destacam-se: quantidade de amostra analisada, taxa de aquecimento empregada e escolha da região na curva térmica diferencial característica do evento térmico. Para a validação do método, dois diagramas de fases de ácidos graxos foram obtidos e os resultados comparados com dados da literatura.

Também foi avaliada uma técnica experimental proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) empregada na determinação do diagrama de fases, partindo-se de poucas medidas experimentais. A metodologia proposta foi aplicada aos sistemas graxos de interesse.

No total foram obtidos dezenove diagramas de fases. A modelagem e predição dos sistemas foram feitas empregando a abordagem tradicional para os sistemas com pontos eutéticos e peritéticos, e uma outra abordagem, proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995), foi aplicada para os sistemas que apresentaram ponto peritético. Em ambos os casos, empregou-se o modelo

de Margules 2-sufixos ou o modelo *UNIFAC* para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida. Foi demonstrado que a modelagem empregando o modelo Margules, de uma maneira geral, apresentou melhores resultados. A metodologia proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) também obteve resultados satisfatórios na representação dos sistemas peritéticos.

Foi detectada a formação de gel orgânico em alguns sistemas de ácidos graxos e tentou-se obter uma melhor caracterização dos mesmos através de análises empregando a microscopia ótica.

ABSTRACT

This work presents a contribution for the study of the solid-liquid equilibria in fatty systems, regarding the experimental aspects, as well as the modelling and prediction of these systems.

In the experimental procedure it was evaluated a relatively recent technique for the experimental data determination of solid-liquid equilibria: Differential Scanning Calorimetry - DSC. One of the main goals of this work was to obtain a detailed analysis about this technique, evaluating several practical aspects on determining the diagrams for fatty systems. It is presented a complete study of the influence of several factors that could change the precision of the experimental data, such as: quantity of analyzed sample, heating rate and choice of the region in the differential thermal curve. In order to validate the experimental methodology employed, two phase diagrams of fatty acid were obtained and the results compared to the data found in the literature.

It was also evaluated an experimental technique proposed by COUTINHO and RUFFIER-MERAY (1998), that uses few experimental measurements to predict the phase diagram. The proposed methodology was applied to fatty systems of interest.

In this work nineteen phase diagrams were obtained. The modelling and prediction of the systems were done employing the traditional approach for the systems with eutectic and peritectic points, and another approach, proposed by SLAUGHTER and DOHERTY (1995), was applied for the systems that present peritectic point. In both cases it was employed the Margules 2-suffixes model or the UNIFAC model for the calculation of the activity coefficients in the liquid phase. It was demonstrated that the modelling employing the Margules

model has introduced best results. The methodology proposed by SLAUGHTER and DOHERTY (1995) gives satisfactory results on representing the systems with perithetic point.

It was detected the formation of organic gel in some fatty acids systems and it was tried a better characterization using an optical microscopy.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão bibliográfica	5
2.1	Tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases	5
2.2	Propriedades dos componentes puros	8
2.3	Modelos para coeficiente de atividade	8
2.3.1	Margules	9
2.3.2	UNIFAC	9
2.4	Tipos de sistemas e seus diagramas de fases	11
2.5	Polimorfismo	14
2.6	Determinação experimental	16
2.6.1	Métodos Estáticos	17
2.6.2	Métodos dinâmicos	19
2.7	Calorimetria Exploratória Diferencial	21
2.7.1	DSC com Compensação de Potência (Power-Compensated DSC): ...	22
2.7.2	DSC com Fluxo de calor (Heat-Flux DSC):	24
2.7.3	Modelagem matemática do DSC com fluxo de calor	25
2.7.4	Aspectos termodinâmicos relacionados ao uso do DSC	29
2.7.5	Problemas da técnica	31
2.8	Determinação do diagrama de fases empregando a Calorimetria Exploratória Diferencial (COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1998)	32
2.9	Determinação do diagrama de fases com presença de peritético	37
3	Parte experimental	41
3.1	Materiais e métodos	42
3.1.1	Equipamentos	42
3.1.2	Reagentes	42
3.1.3	Princípio da técnica de DSC e equipamento	43
3.2	Calibração do Equipamento	44
3.2.1	Calibração e condições operacionais	45

3.2.2	Determinação da temperatura característica	52
3.3	Procedimento experimental	57
3.4	Desvios experimentais.....	59
3.5	Determinação do diagrama de fases e interpretação das curvas térmicas diferenciais.....	63
3.6	Comparação com os dados da literatura.....	66
3.7	Considerações finais e conclusões.....	72
4	Resultados e Discussões.....	73
4.1	Avaliação do método de COUTINHO, RUFFIER-MERAY.....	73
4.2	Diagramas de fases para sistemas graxos: resultados experimentais, modelagem e predição	80
4.2.1	Sistemas com ácidos graxos saturados	87
4.2.2	Sistemas contendo ácidos graxos saturados e insaturados	102
4.2.3	Sistemas com ácidos graxos insaturados.....	104
4.2.4	Sistemas contendo ácidos graxos e triglicerídeos.....	107
4.2.5	Sistemas com triglicerídeos.....	111
4.2.6	Parâmetros de interação do modelo Margules - 2 sufixos	113
A_{12} (cal/mol)	114
A_{12} (cal/mol)	114
4.2.7	Sistemas graxos complexos	114
5	Géis graxos	114
Componente 2	114
6	Conclusões e sugestões.....	114
7	Referências bibliográficas	114
Apêndice A-	Dados experimentais de calibração	114
Apêndice B-	Dados experimentais de equilíbrio	114
Apêndice C-	Parâmetros <i>UNIFAC</i>	114
Apêndice D-	Composição dos sistemas complexos	114

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos: (a) com formação de ponto eutético; (b) com formação de ponto peritético e (c) com solubilidade parcial na fase sólida..... 13
- Figura 2 - Esquema geral das formas polimórficas presentes nos compostos graxos (ex. triglicerídeo puro): (a) esquema do empacotamento das cadeias carbônicas; (b) esquema comparando as formas polimórficas α , β' e β (Fonte: TIMMS, 1984)..... 15
- Figura 3 - Esquema de transição das fases polimórficas nos ácidos graxos e triglicerídeos (a formação da forma α a partir do líquido é reversível e precede todas as outras formas de solidificação; em aquecimento, a forma α funde e então recristaliza irreversivelmente na forma β' ; em aquecimento, a forma β' funde e então recristaliza irreversivelmente na forma β 15
- Figura 4 - Esquema de um DSC com compensação de potência (Perkin-Elmer Corp.): **a** _ forno com a amostra; **b** _ forno com a referência; **1** _ resistência de aquecimento; **2** _ termômetro de resistência de platina; **Ta** _ temperatura do forno da amostra; **Tr** _ temperatura do forno da referência; **ΔT** _ (**Ta**-**Tr**); **Pm** _ energia média de aquecimento; **ΔP** _ compensação da energia de aquecimento. **ϕm** _ fluxo de calor medido. (Fonte: HÖHNE, et al., 1996). 23
- Figura 5 - Esquema do equipamento de DSC: 1 disco de constantan, 2 forno, 3 tampa, 4 termopares, 5 controlador, K fator de calibração, ϕ fluxo de calor. 25
- Figura 6 - DSC de fluxo com modelo para aproximação zero (modelo linear). **T_A** temperatura da amostra, **T_r** temperatura da referência **F** forno, **A** seção transversal de condução de calor entre o forno e a amostra e referência, **Δl** diferença entre o ponto de medida da temperatura e o forno, **Amost.** Amostra, **Ref.** Referência. 26

Figura 7 – Diagrama de fases sólido-líquido com ponto eutético e completa imiscibilidade na fase sólida.....	34
Figura 8 – Dependência da entalpia com a temperatura obtido através de um equipamento de <i>DSC</i>	36
Figura 9 - Equipamento de <i>DSC</i> acoplado com sistema de refrigeração <i>RSC</i> da <i>TA Instruments</i> ®.....	44
Figura 10 - sensibilidade da linha base ao nível de ruído de acordo com a taxa de aquecimento. Taxas de aquecimento: ——— 8,33×10 ⁻³ K/s; ----- 1,7×10 ⁻² K/s; — — 3,3×10 ⁻² K/s; — . . . 6,3×10 ⁻² K/s; ——— 1,33×10 ⁻¹ K/s.....	47
Figura 11 - Curvas medidas no equipamento de <i>DSC</i> a diferentes taxas de aquecimento para o índio puro. Taxas de aquecimento: ——— 1,7×10 ⁻² K/s; — — 3,3×10 ⁻² K/s; — . . 6,7×10 ⁻² K/s; ----- 1,33×10 ⁻¹ K/s.....	49
Figura 12 - Curvas medidas no equipamento de <i>DSC</i> a diferentes taxas de aquecimento para a água pura. Taxas de aquecimento: ——— 1,7×10 ⁻² K/s; — — 3,3×10 ⁻² K/s; — . . 6,7×10 ⁻² K/s; ----- 1,33×10 ⁻¹ K/s.....	49
Figura 13 - Curvas medidas no equipamento de <i>DSC</i> a diferentes taxas de aquecimento para o ácido benzóico puro. Taxas de aquecimento: ——— 1,7×10 ⁻² K/s; — — 3,3×10 ⁻² K/s; — . . 6,7×10 ⁻² K/s; ----- 1,33×10 ⁻¹ K/s.	50
Figura 14 - Variação na temperatura de fusão do índio em função da taxa de aquecimento (• temperatura de fusão experimental, — temperatura de fusão do índio).	50
Figura 15 - Curvas medidas no equipamento de <i>DSC</i> com diferentes quantidades de amostra para o ácido benzóico puro. quantidade de amostra: ——— 2,671×10 ⁻⁶ kg; — — 4,071×10 ⁻⁶ kg; — . . 8,858×10 ⁻⁶ kg; ----- 1,3021×10 ⁻⁵ kg.....	52
Figura 16 – Sinal do fluxo de calor de um <i>DSC</i> durante uma transição. 1 linha base, 2 linhas auxiliares, T_i temperatura inicial do pico, T_e , temperatura extrapolada do pico, T_p , temperatura máxima do pico, T_c temperatura extrapolada do pico após o evento térmico, T_f , temperatura final do pico. (Fonte: HÖHNE et al., 1996)	54

Figura 17 – Curvas térmicas diferenciais obtidas com compostos padrão índio e ácido benzóico. ——— Índio; ——— Ácido benzóico.....	55
Figura 18 – Curva térmica diferencial obtida a partir de uma mistura binária de ácido cáprico + ácido palmítico.	56
Figura 19 - Curva térmica diferencial de um composto puro (a) e de um mistura (b), com as linhas auxiliares para a determinação do ângulo γ	56
Figura 20 - Esquema do equipamento com atmosfera inerte para preparação das amostras.....	59
Figura 21 - Curvas térmicas diferenciais de três amostras em uma região de extremo do diagrama de fases. ——— Corrida 1 ($m = 7,139 \times 10^{-6}$ kg); - - - - Corrida 2 ($m = 8,551 \times 10^{-6}$ kg); ——— Corrida 3 ($m = 7,961 \times 10^{-6}$ kg).	62
Figura 22 - Curvas térmicas diferenciais de três amostras em uma região central do diagrama de fases com sobreposição de picos. . ——— Corrida 1 ($m = 6,634 \times 10^{-6}$ kg); - - - - Corrida 2 ($m = 6,330 \times 10^{-6}$ kg); ——— Corrida 3 ($m = 7,789 \times 10^{-6}$ kg).....	62
Figura 23 – Construção do diagrama de fases (direita) a partir das curvas térmicas diferenciais obtidas no equipamento de DSC (esquerda). (O temperatura do eutético; ● temperatura de fusão)	65
Figura 24 – Curva térmica diferencial de fusão obtida para a triestearina pura: ——— sem tratamento térmico; ——— recristalizando a amostra após a fusão da forma α	65
Figura 25 - Comparação com os resultados da literatura para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. Temperaturas de fusão: ○ Este trabalho; □ GRONTAL e ROGERS em MÜLLER e STAGE, 1961;◇ MÜLLER e STAGE, 1961.....	68
Figura 26 - Comparação com os resultados da literatura para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico. Temperaturas de fusão: ○ Este trabalho; □ MÜLLER e STAGE, 1961.....	69
Figura 27 - Ajuste spline para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. - - - - MÜLLER e STAGE, 1961; ——— GRONTAL e ROGERS em MÜLLER e STAGE, 1961.....	69

Figura 28 - Ajuste spline para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico. —— MÜLLER e STAGE, 1961.....	70
Figura 29 - Desvios entre os dados experimentais e os dados interpolados para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. ○ MÜLLER e STAGE, 1961; ◇ GRONTAL e ROGERS em MÜLLER e STAGE, 1961	70
Figura 30 - Desvios entre os dados experimentais e os dados interpolados para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico. □ MÜLLER e STAGE, 1961.	71
Figura 31 – Diagrama de fases para o sistema nonadecano + etilbenzeno. ○ C22/EB - experimental (GHOGOMU et al., 1989); □ Experimental (COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1998); —— Calculado.	74
Figura 32 – Curva térmica diferencial mostrando a variação do sinal do ponto eutético com a composição.	76
Figura 33 – Descrição da aplicação do procedimento gráfico para o cálculo da fração líquida empregando a curva da variação de entalpia com a temperatura.....	76
Figura 34 – Curva térmica diferencial e curva da variação de entalpia com a temperatura para o sistema ácido mirístico ₁ + ácido palmítico ₂ ($X_1 =$ $0,2027$). —— Curva térmica diferencial do DSC; - - - - Integral da curva térmica diferencial	78
Figura 35 – Diagrama de fases para o sistema tricapriline + ácido mirístico. ○ Temperatura de fusão total; ● Temperatura de fusão do eutético; —— Calculado ($X_1 = 0,10,19$).....	80
Figura 36 – Diagrama do equilíbrio sólido-líquido de diversos ácidos graxos, variando a diferença entre os números de carbono dos componentes. ◇ Ácido cáprico + ácido láurico; □ Ácido cáprico + ácido mirístico; ○ Ácido cáprico + ácido palmítico; △ Ácido cáprico + ácido esteárico.	88
Figura 37 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; —— Margules; - - - - Margules (Slaughter e Doherty - 1:1); — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido- vapor).....	90

- Figura 38 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; — Margules; - - - Margules (Slaughter e Doherty - 1:1); - . - UNIFAC (líquido-líquido); — . . UNIFAC (líquido-vapor).....90
- Figura 39 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido cáprico + ácido mirístico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; — Margules; - - - Margules (Slaughter e Doherty - 1:1); - . - UNIFAC (líquido-líquido); — . . UNIFAC (líquido-vapor).....91
- Figura 40 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido cáprico + ácido palmítico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; — Margules; - . - UNIFAC (líquido-líquido); — . . UNIFAC (líquido-vapor).....91
- Figura 41 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido cáprico + ácido esteárico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; — Margules; - . - UNIFAC (líquido-líquido); — . . UNIFAC (líquido-vapor).....92
- Figura 42 - Curvas térmicas diferenciais para o sistema ácido cáprico + ácido láurico, com destaque para uma curva onde é detectada a presença de várias transições. - - - - Composto puro; — Mistura binária à várias composições. Detalhe para a composição $X_1 = 0,3986$ 93
- Figura 43 - Variação da energia livre de Gibbs da reação associada ao peritético (1:1) com a diferença no número de carbonos dos compostos puros.....96
- Figura 44 - Digrama do comportamento do coeficiente de atividade com a composição para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. — Margules; - - - - UNIFAC.97
- Figura 45 - Digrama do comportamento do coeficiente de atividade com a composição para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico. — Margules; - - - - UNIFAC.....98

Figura 46 - Foto dos cristais formados no sistema ácido mirístico ₍₁₎ + ácido palmítico ₍₂₎ a uma concentração $X_1 \cong 0.05$	100
Figura 47 - Foto dos cristais formados no sistema ácido mirístico ₍₁₎ + ácido palmítico ₍₂₎ a uma concentração $X_1 \cong 0.40$	100
Figura 48 - Foto dos cristais formados no sistema ácido mirístico ₍₁₎ + ácido palmítico ₍₂₎ a uma concentração $X_1 \cong 0.70$	101
Figura 49 - Foto dos cristais formados no sistema ácido mirístico ₍₁₎ + ácido palmítico ₍₂₎ a uma concentração $X_1 \cong 0.90$	101
Figura 50 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido oléico + ácido cáprico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; — Margules; - . - UNIFAC (líquido-líquido); — . . UNIFAC (líquido-vapor).....	103
Figura 51 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido oléico + ácido esteárico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; — Margules; - . - UNIFAC (líquido-líquido); — . . UNIFAC (líquido-vapor).....	104
Figura 52 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido linoléico + ácido oléico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; — Margules; - . - UNIFAC (líquido-líquido); — . . UNIFAC (líquido-vapor).....	106
Figura 53 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido elaídico + ácido oléico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; — Margules; - . - UNIFAC (líquido-líquido); — . . UNIFAC (líquido-vapor).....	106
Figura 54 - Representação espacial da molécula de ácido oléico.....	107
Figura 55 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema tricaprilina + ácido mirístico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético; — Margules; - . - UNIFAC (líquido-líquido); — . . UNIFAC (líquido-vapor).....	109
Figura 56 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido palmítico + triestearina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura	

eutético/transição; ——— Margules; — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido-vapor).	109
Figura 57 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema trilinolenina + ácido esteárico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético; ——— Margules; — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido- vapor).	110
Figura 58 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido linoléico + triestearina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético; ——— Margules; — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido- vapor).	110
Figura 59 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema tripalmitina + triestearina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; ——— Margules; — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido-vapor).	112
Figura 60 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema trioleína + tripalmitina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; ——— Margules; — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido-vapor).	112
Figura 61 - Curvas térmicas diferenciais obtidas para o ácido oléico puro (- - - -) e comercial (———).	114
Figura 62 - Curvas térmicas diferenciais obtidas para a trioleína pura(- - - -) e comercial(———).	114
Figura 63 - Curva térmica diferencial para o óleo de palma.	114
Figura 64 - Curva térmica diferencial para o óleo de farelo de arroz.	114
Figura 65 - Curvas térmicas diferenciais para os reagentes comerciais. ——— Ácido oléico comercial; - - - - Trioleína comercial; ——— Óleo de palma; - - - Óleo de farelo de arroz.	114
Figura 66 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido oléico comercial + tripalmitina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético; — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido-vapor).	114

Figura 67 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema trioleína comercial + ácido palmítico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético; — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido-vapor).	114
Figura 68 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz + triestearina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido-vapor).	114
Figura 69 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema óleo de palma + triestearina. ○ Temperatura de fusão; — . — UNIFAC (líquido-líquido); — . . . UNIFAC (líquido-vapor).	114
Figura 70 - Coeficiente de atividade do soluto (composto 2), calculado pelo UNIFAC para os sistemas ácido oléico comercial ₍₁₎ + tripalmitina ₍₂₎ (—— líquido-líquido; - - - - líquido-vapor) e trioleína comercial ₍₁₎ + ácido palmítico ₍₂₎ (—— líquido-líquido; — . — líquido-vapor).	114
Figura 71 - Coeficiente de atividade do soluto (composto 2), calculado pelo UNIFAC para os sistemas óleo de palma ₍₁₎ + triestearina ₍₂₎ (—— líquido-líquido; - - - - líquido-vapor) e óleo de farelo de arroz ₍₁₎ + triestearina ₍₂₎ (—— líquido-líquido; — . — líquido-vapor).	114
Figura 72 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina ₍₁₎ + ácido mirístico ₍₂₎ a $X_1 \cong 0,80$ (corresponde a $W_2 \cong 0,11$, concentração em fração mássica de ácido mirístico).	114
Figura 73 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina ₍₁₎ + ácido mirístico ₍₂₎ a $X_1 \cong 0,80$.	114
Figura 74 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina ₍₁₎ + ácido mirístico ₍₂₎ a $X_1 \cong 0,70$.	114
Figura 75 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina ₍₁₎ + ácido mirístico ₍₂₎ a $X_1 \cong 0,60$.	114
Figura 76 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina ₍₁₎ + ácido mirístico ₍₂₎ a $X_1 \cong 0,60$.	114

Figura 77 - Microfotografia de gel orgânico composto por ácido oléico ₍₁₎ + ácido cáprico ₍₂₎ a $X_1 \cong 0,30$	114
Figura 78 - Microfotografia de gel orgânico composto por trilinolenina ₍₁₎ + ácido esteárico ₍₂₎ a $X_1 \cong 0,83$	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de sistemas heterogêneos em equilíbrio sólido-líquido	12
Tabela 2 - Desvios experimentais observados nas medidas de temperatura do DSC.....	63
Tabela 3 - Desvios observados entre as temperaturas de fusão dos pontos experimentais deste trabalho e dos pontos encontrados na literatura	71
Tabela 4 - Compostos graxos utilizados neste trabalho e suas propriedades....	83
Tabela 5 - Parâmetros de interação A_{12} e variação da energia livre de Gibbs da reação de formação do peritético, ΔG^0 , para sistemas com ácidos graxos saturados.	114
Tabela 6 - Parâmetros de interação A_{12} para os demais sistemas graxos	114
Tabela 7 - Formação de géis orgânicos graxos.	114
Tabela 8 - temperaturas de fusão de várias amostras utilizadas para calibração	114
Tabela 9 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico ₍₁₎ + ácido láurico ₍₂₎	114
Tabela 10 - Dados experimentais obtidos para o sistema ácido mirístico ₍₁₎ + ácido palmítico ₍₂₎	114
Tabela 11 - Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico ₍₁₎ + ácido mirístico ₍₂₎	114
Tabela 12 - Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico ₍₁₎ + ácido palmítico ₍₂₎	114
Tabela 13 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico ₍₁₎ + ácido esteárico ₍₂₎	114
Tabela 14 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido oléico ₍₁₎ + ácido cáprico ₍₂₎	114
Tabela 15 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido oléico ₍₁₎ + ácido esteárico ₍₂₎	114

Tabela 16 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido linoléico ₍₁₎ + ácido oléico ₍₂₎	114
Tabela 17 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido elaídico ₍₁₎ + ácido oléico ₍₂₎	114
Tabela 18 – Dados experimentais obtidos para o sistema tricaprilina ₍₁₎ + ácido mirístico ₍₂₎	114
Tabela 19 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido palmítico ₍₁₎ + triestearina ₍₂₎	114
Tabela 20 – Dados experimentais obtidos para o sistema trilinolenina ₍₁₎ + ácido esteárico ₍₂₎	114
Tabela 21 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido linoléico ₍₁₎ + triestearina ₍₂₎	114
Tabela 22 – Dados experimentais obtidos para o sistema tripalmitina ₍₁₎ + triestearina ₍₂₎	114
Tabela 23 – Dados experimentais obtidos para o sistema trioleína ₍₁₎ + tripalmitina ₍₂₎	114
Tabela 24 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido oléico comercial ₍₁₎ + tripalmitina ₍₂₎	114
Tabela 25 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido trioleína comercial ₍₁₎ + ácido palmítico ₍₂₎	114
Tabela 26 – Dados experimentais obtidos para o sistema óleo de arroz ₍₁₎ + triestearina ₍₂₎	114
Tabela 27 – Dados experimentais obtidos para o sistema óleo de palma ₍₁₎ + triestearina ₍₂₎	114
Tabela 28 - Parâmetros interação de grupos <i>UNIFAC</i> líquido-líquido (MAGNUSSEN et al., 1981)	114
Tabela 29 - Parâmetros interação de grupos <i>UNIFAC</i> líquido-vapor (HANSEN et al., 1991)	114
Tabela 30 - Parâmetros estruturais do <i>UNIFAC</i>	114
Tabela 31 - Provável composição em triglicerídeos da trioleína comercial e dos óleos de palma e de farelo de arroz. As letras indicam os ácidos graxos que	

originaram o triglicerídeo: L - láurico; M - mirístico; P - palmítico; Po -
palmitoléico; S - esteárico; O - oléico; Li - linoléico; Le - linolênico; Mo -
miristoléico; A - araquídico..... 114

NOMENCLATURA

Letras latinas

a - parâmetro da energia de interação entre os grupos *UNIFAC*

A - parâmetro de interação do modelo de Margules; área da seção transversal

C_p - capacidade calorífica

E - outras formas de energia

f - fugacidade

g - grama

G - energia livre de Gibbs

H - entalpia

I - função associada ao calor de mistura e aquecimento

K - constante de equilíbrio; kelvin

l - comprimento

m - massa

n - número de pontos experimentais

q - soma dos parâmetros de volume dos grupos *UNIFAC*; fluxo de calor real

Q - parâmetro de área superficial *UNIFAC*; calor

r - soma dos parâmetros de área dos grupos *UNIFAC*

R - constante universal dos gases; parâmetro de volume *UNIFAC*

s - segundo

T - temperatura

U - energia interna

W - trabalho; fração mássica; watt

x - fração molar

X - fração molar do grupo *UNIFAC* na mistura; valor da medida experimental

\bar{X} - valor médio da medida experimental

z - número de coordenação

Letras gregas

α - forma polimórfica instável; fração líquida

β - forma polimórfica estável

β' - forma polimórfica metaestável

σ - desvio padrão

Δ - diferença (variação) entre uma mesma propriedade

ε - constante menor que 10^{-4}

ξ - composição

φ - função que descreve a energia requerida para aquecer uma mistura acima do ponto eutético

ψ - parâmetro de interação energética entre os grupos *UNIFAC*; função que descreve a energia requerida para aquecer uma mistura acima do ponto de cristalização

ϕ - fração de volume da molécula; fluxo de calor

γ - coeficiente de fugacidade

λ - constante de proporcionalidade

ν - número de grupos *UNIFAC*; coeficiente estequiométrico

θ - fração de superfície da molécula

Γ - coeficiente de atividade residual *UNIFAC*

Superescritos

o - estado padrão

c - número de componentes

C - termo combinatorial

l - fase líquida

L - líquido

$LEut$ - líquido no eutético

L^* - líquido entre eutético e cristalização

R - termo residual

s - fase sólida

SEut - sólido no eutético

Subscritos

A - amostra; composto A

B - composto B

Cr - cristalização

e - extrapolado

Eut - eutético

f - final

fus - fusão

F - forno

FA - sentido forno-amostra

FR - sentido forno-referência

i - componente i; inicial

k - componente k

m - grandeza medida

p - pico

r - resultante

R - referência

trip - ponto triplo

Abreviaturas

Amost. - amostra

cal - caloria

grad - gradiente

kg - quilograma

Ref - referência

Siglas

DSC - Differential Scanning Calorimetry

DTA - Differential Thermal Analysis

ESL - Equilibrio Sólido-Líquido

ICTAC - International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

NIST - National Institute of Standards and Technology

UNIFAC - Uniquac Functional-group Activity Coefficient

UNIQUAC - Universal Quasi-Chemical

1 Introdução

Sob o ponto de vista econômico, a área de processos de separação é considerada uma das grandes responsáveis pela viabilidade de uma indústria química. Essa importância é plenamente justificada, visto que a maioria dos investimentos de uma planta química são destinados a equipamentos e implementação dos processos de separação. Para que se possa desenvolver e aprimorar esta fase no processo industrial, torna-se necessário obter informações sobre as propriedades dos sistemas constituintes da matéria prima e dos produtos. Uma grande parte destas informações pode ser fornecida pela Termodinâmica do Equilíbrio de Fases. Os modelos fornecidos através da termodinâmica poderão ser empregados diretamente na modelagem e/ou aperfeiçoamento dos processos de separação. Para uma modelagem adequada destes processos faz-se uso, na grande maioria das vezes, de dados experimentais nas condições de interesse. Tais dados necessitam ser precisos e confiáveis para que possam ser empregados na elaboração, desenvolvimento e validação dos modelos propostos.

Os sistemas de interesse estudados neste trabalho de pesquisa são os constituintes básicos dos óleos e gorduras de origem vegetal. Tais compostos têm destaque importante na elaboração de diversos produtos da indústria química como detergentes e tintas, além de desempenharem um papel fundamental em vários setores da área farmacêutica, cosmética e alimentícia (WON, 1993; FURTADO, 1997). As substâncias que constituem na sua maior parte os óleos e gorduras são os sistemas graxos, ou lipídicos, formados principalmente por triglicerídeos e ácidos graxos, e podendo conter, em menor proporção, diglicerídeos, monoglicerídeos e outros componentes lipossolúveis como vitaminas e outros anti-oxidantes naturais. O presente trabalho se concentra em sistemas graxos contendo triglicerídeos e ácidos graxos. Os triglicerídeos são formados a partir da esterificação do glicerol e três moléculas de ácidos graxos. Estes ácidos desempenham um papel importante na formação

destas moléculas chegando a representar até 96% de sua massa total, influenciando bastante as propriedades termofísicas características dos triglicerídeos (HARTMAN e ESTEVES, 1982). Devido à baixa pressão de vapor apresentada pelos constituintes dos óleos e gorduras, além da relativa instabilidade dos mesmos a temperaturas mais elevadas, a aplicação da cristalização aparece como um processo de separação preferível à destilação para estes compostos. Quando se emprega a técnica da cristalização, o conhecimento preciso das regiões de equilíbrio entre o sólido e o líquido, representado pelo diagrama de fases, torna-se uma ferramenta poderosa para o desenvolvimento, controle e otimização do processo. Apesar do número sempre crescente de trabalhos na área, uma maior atenção torna-se necessária para o aprimoramento de modelos termodinâmicos, de maneira que os mesmos possam prever satisfatoriamente o equilíbrio sólido-líquido, principalmente no que se refere às temperaturas de fusão e solidificação e às composições das fases sólida e líquida. A escassa quantidade de dados experimentais de boa qualidade nas condições de interesse representa um dos principais motivos para as deficiências observadas. Aliado a isto, ainda se observa em alguns sistemas o fenômeno do polimorfismo, geralmente desprezado mas quase sempre presente, principalmente na cristalização dos sistemas graxos.

O objetivo principal deste trabalho se concentra na determinação experimental de dados de equilíbrio sólido-líquido e na discussão sobre alguns modelos empregados para a descrição termodinâmica rigorosa deste equilíbrio para os sistemas graxos. As informações e metodologias matemáticas ora desenvolvidas poderão auxiliar nos projetos de cristalização destes sistemas. Embora os sistemas graxos possam conter um grande número de diferentes compostos, a diversidade de classes químicas é relativamente restrita¹ e, conseqüentemente, o mesmo ocorre para os grupos químicos presentes nas diversas moléculas. Isto torna particularmente atraente o uso de métodos de

contribuição de grupos, tais como o modelo *UNIFAC* (*UNIQuac Functional-group Activity Coefficient*) (FREDENSLUND et al., 1975) no tratamento termodinâmico destes sistemas. Para alcançar este objetivo, os seguintes pontos foram abordados no presente trabalho:

1. Determinação experimental:

Determinação experimental de dados de equilíbrio sólido-líquido para misturas de ácidos graxos saturados e insaturados e de triglicerídeos. Para a aquisição dos dados foi empregado um método dinâmico de determinação, utilizando-se um Calorímetro Exploratório Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*). A técnica foi avaliada quanto ao seu uso nos sistemas de interesse, aprimorando a metodologia empregada na obtenção dos dados.

2. Predição e avaliação dos modelos termodinâmicos:

Avaliação das metodologias propostas por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) e SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a representação de diagramas binários de equilíbrio sólido-líquido. O trabalho de COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) apresenta uma ferramenta que pode ser empregada na obtenção do diagrama de equilíbrio de fases sólido-líquido, utilizando poucas medidas experimentais via *DSC*. O trabalho de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) fornece um método para o cálculo do diagrama de fases que possuem ponto peritético. Investigou-se também a aplicação de um modelo totalmente preditivo para o cálculo do coeficiente de atividade (*UNIFAC*) em substituição ao originalmente empregado por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) e a influência do mesmo nos resultados finais.

No capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica onde será abordado de maneira sucinta a representação termodinâmica do equilíbrio

¹ diferenciam-se principalmente pelo número de átomos de carbono e pelo número de duplas ligações

sólido-líquido, bem como a discussão sobre alguns métodos experimentais para obtenção dos dados de equilíbrio. Em uma segunda parte deste tópico será discutida a abordagem proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) e SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a determinação e predição destes diagramas.

No capítulo 3, relacionado com o primeiro objetivo, será mostrada a metodologia experimental utilizada (Calorimetria Exploratória Diferencial) e discutido alguns aspectos técnicos sobre o emprego do método.

No capítulo 4 será abordada a metodologia desenvolvida por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) para a determinação de dados pseudo-experimentais de equilíbrio usando poucas corridas de *DSC* e a metodologia de modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio com ponto peritético sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995).

O capítulo 5 está destinado a uma pequena discussão sobre o fenômeno de gelificação ocorrido em alguns dos sistemas contendo ácidos graxos.

Por fim, são apresentados as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão bibliográfica

Nesta seção serão abordados, de maneira resumida, alguns fundamentos necessários para uma melhor compreensão deste trabalho. Os tópicos 2.1, 2.2 e 2.3 estão relacionados com a abordagem termodinâmica aplicada ao equilíbrio sólido-líquido. Serão mostrados os modelos termodinâmicos empregados na modelagem matemática do equilíbrio sólido-líquido. As seções 2.4 e 2.5 mostram alguns aspectos característicos dos sistemas analisados neste trabalho, descrevendo, respectivamente, os tipos de diagramas de fases obtidos e um comportamento característico de alguns sistemas estudados: o polimorfismo. Uma discussão sobre as técnicas experimentais existentes na literatura para a obtenção de dados de equilíbrio sólido-líquido, bem como a apresentação da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*) são mostrados nos tópicos 2.6 e 2.7. Estes tópicos auxiliarão na apresentação detalhada e melhor compreensão da metodologia experimental empregada neste trabalho, discutida posteriormente na seção Parte Experimental (3). Finalmente, serão mostradas duas abordagens encontradas na literatura para obter (2.8) e prever (2.9), de uma maneira simples e elegante, os diagramas de equilíbrio sólido-líquido.

2.1 Tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases

Um tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases é necessário para correlacionar e prever dados experimentais de misturas binárias, ternárias e complexas, incluindo produtos naturais, viabilizando assim, um projeto mais adequado e flexível de equipamentos empregados nos processos. No caso dos sistemas estudados neste trabalho focaliza-se a cristalização como processo de interesse, o que remete ao equilíbrio de fases sólido-líquido.

O desenvolvimento dos modelos para representação do equilíbrio de fases parte da igualdade das fugacidades de cada composto presente em cada

fase. A derivação das equações de equilíbrio sólido-líquido, pode ser obtida em várias fontes, como, por exemplo, PRAUSNITZ et al. (1986). O equilíbrio entre i componentes numa mistura sólido-líquido, a dadas T e P , é representado pela igualdade de fugacidades, f , de cada componente em cada uma das fases sólida, s , e líquida, l :

$$f_i^s = f_i^l \quad (1)$$

ou, partindo-se da definição de atividade, pode ser descrito através da seguinte equação:

$$x_i^s \gamma_i^s f_i^{os} = x_i^l \gamma_i^l f_i^{ol} \quad (2)$$

na qual x é a fração molar, γ o coeficiente de atividade e f_i° é a fugacidade do componente i puro nas condições de temperatura e pressão do sistema.

Um ciclo termodinâmico, passando pelo ponto triplo, é utilizado para obter a expressão da razão entre as fugacidades dos componentes puros no estado de referência, relacionando-a com a variação na energia de Gibbs, o que resulta em (PRAUSNITZ et al., 1986):

$$\ln \left(\frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i^l \gamma_i^l} \right) = \frac{\Delta H_{i,fus}}{RT_{i,tp}} \left(\frac{T_{i,tp}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C p_i}{R} \left(\frac{T_{i,tp}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C p_i}{R} \ln \frac{T_{i,tp}}{T} \quad (3)$$

sendo $\Delta H_{i,fus}$ a entalpia de fusão do composto i , $T_{i,tp}$ a temperatura do ponto triplo do composto i , $\Delta C p_i$ a diferença entre a capacidade calorífica do composto i nas fases líquidas e sólida. Na formulação mostrada acima, não foi levada em consideração a transição de fases no estado sólido, o que acarretaria na adição de mais um termo entálpico relacionado a esta transição. Supondo que, na maioria dos casos, a temperatura do ponto triplo se aproxima bastante da

temperatura de fusão e a diferença nas entalpias de fusão a estas temperaturas é praticamente desprezível, pode-se substituir a temperatura de ponto triplo pela temperatura de fusão do componente e utilizar a entalpia de fusão a esta mesma temperatura. Considerando que as capacidades caloríficas das fases líquida e sólida não diferem significativamente, e que a contribuição do termo da entalpia é bastante superior aos termos das capacidades caloríficas, a Equação (3) se reduz a:

$$\ln\left(\frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i^l \gamma_i^l}\right) = \frac{\Delta H_{i,fus}}{RT_{i,fus}} \left(\frac{T_{i,fus}}{T} - 1\right) \quad (4)$$

Em grande parte dos sistemas de interesse apresentados neste trabalho, não ocorre a formação de uma solução na fase sólida, isto é, há uma imiscibilidade dos componentes nesta fase e cada composto se cristaliza como um sólido puro. Desta maneira, a atividade do componente *i* na fase sólida no equilíbrio, representada por $x_i^s \gamma_i^s$, pode ser substituída pela atividade do sólido puro ($x_i^s \gamma_i^s = 1$). Assim, a Equação (4) torna-se:

$$\ln\left(\frac{1}{x_i^l \gamma_i^l}\right) = \frac{\Delta H_{i,fus}}{RT_{i,fus}} \left(\frac{T_{i,fus}}{T} - 1\right) \quad (5)$$

Duas abordagens para a representação do equilíbrio sólido-líquido serão empregadas neste trabalho e são discutidas nas seções 2.8 e 2.9. A primeira delas, apresentada por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) utiliza a Equação (5); a outra abordagem desenvolvida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995), está baseada na forma da Equação (4).

2.2 Propriedades dos componentes puros

Para a descrição termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido seguindo as Equações (4) e (5), torna-se necessário o conhecimento das temperaturas e entalpias de fusão dos compostos puros. Uma grande parte dos ácidos graxos e triglicerídeos já possui estas propriedades tabeladas e disponíveis em vários bancos de dados (*NIST*, 2002). Caso não se tenha o valor tabelado, a literatura pode fornecer relações que correlacionam a entalpia e temperatura de fusão com as características estruturais dos compostos (*WESDORP*, 1990).

Para os sistemas discutidos neste trabalho, praticamente todos os compostos possuíam valores tabelados. Entretanto, alguns destes dados são bastante antigos, obtidos com métodos não tão precisos e sem a especificação da pureza do material empregado. Assim, optou-se por fazer a determinação experimental das entalpias e temperaturas de fusão de parte dos compostos utilizando o equipamento de *DSC*. Uma descrição mais detalhada da técnica poderá ser vista na seção 2.7.

2.3 Modelos para coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade da fase líquida é empregado para representar o desvio do comportamento desta fase em relação ao estado ideal. O coeficiente de atividade se relaciona com a energia livre de Gibbs em excesso e depende, basicamente, da composição da mistura, temperatura e, em menor proporção, da pressão. Dois modelos foram empregados no estudo dos diagramas de fases apresentados neste trabalho: o modelo de Margules - dois sufixos, seguindo a sugestão de modelagem proposta por *SLAUGHTER* e *DOHERTY* (1995) e o método de contribuição de grupos *UNIFAC*.

2.3.1 Margules

O modelo de Margules com um parâmetro de interação, independente da temperatura (Margules - dois sufixos), foi utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida em alguns sistemas. Este modelo trata a mistura como uma solução regular, isto é, não há variação na entropia e no volume quando os compostos são misturados. A equação, para uma mistura multicomponente, fica na forma:

$$RT \ln \gamma_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c (A_{ik} + A_{jk} - A_{ij}) x_i x_j \quad (6)$$

onde A_{ij} é o parâmetro de interação binária para os componentes i e j , e $A_{ji} = A_{ij}$, $A_{ii} = 0$. Tais parâmetros são obtidos pelo ajuste do modelo aos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente.

2.3.2 UNIFAC

O modelo *UNIFAC* é um método de contribuição de grupos totalmente preditivo. A idéia básica do modelo *UNIFAC* é a de representar a grande quantidade de componentes químicos existentes através de um número bem menor de grupos funcionais. Cada composto químico pode ser apresentado como uma junção de parte destes grupos funcionais. Os coeficientes de atividade poderão ser calculados a partir de um número limitado de parâmetros destes grupos. A expressão para o coeficiente de atividade no modelo *UNIFAC* foi inicialmente dividida em duas partes: uma combinatorial, $\ln \gamma_i^C$, que corresponde a contribuições entrópicas para o coeficiente de atividade, de acordo com o tamanho e forma das moléculas, e o termo residual, $\ln \gamma_i^R$, que leva em consideração as interações energéticas que são associadas com as contribuições entálpicas. Maiores detalhes sobre o desenvolvimento do modelo *UNIFAC* podem ser consultados no artigo original de FREDENSLUND et al.

(1975). A forma geral para o cálculo do coeficiente de atividade por contribuição de grupos fica:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (7)$$

O termo combinatorial pode ser expresso como:

$$\ln \gamma_i^C = \left[\ln(\Phi_i/x_i) + 1 - \Phi_i/x_i \right] - (1/2) z q_i \left[\ln(\Phi_i/\theta_i) + 1 - \Phi_i/\theta_i \right] \quad (8)$$

sendo

$$\Phi_i = x_i r_i / \sum_j (x_j r_j); \quad \theta_i = x_i q_i / \sum_j (x_j q_j); \quad z = 10 \quad (9)$$

onde as somatórias estendem-se a todos os componentes i e

$$r_i = \sum_k \nu_{ki} R_k; \quad q_i = \sum_k \nu_{ki} Q_k \quad (10)$$

onde as somatórias estendem-se a todos os grupos k na molécula i , R_k é o parâmetro de volume para o grupo k , Q_k é o parâmetro de área superficial para o grupo k , ν_{ki} é o número de grupos do tipo k na molécula i e x_i é a fração molar do componente i .

O termo residual expressa-se como:

$$\ln \gamma_i^R = \nu_{ki} \left[\ln \Gamma_k - n \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (11)$$

sendo o coeficiente de atividade residual Γ_k expresso como

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln(\theta_m \psi_{mk}) - (\theta_m \psi_{km} / \theta_n \psi_{nm}) \right] \quad (12)$$

A Equação (12) acima é aplicada tanto para o grupo na solução de interesse, termo Γ_k , como para o grupo em uma “solução de grupos” contendo somente a molécula i , termo $\Gamma_k^{(i)}$. Este último termo é necessário para a normalização do cálculo, garantindo que o coeficiente de atividade de qualquer composto tenda à unidade quando a sua fração molar também tender a um. O termo θ_m é a fração de área do grupo m , ψ_{nm} é o parâmetro de interação entre os grupos m e n . Estes termos são dados por:

$$\psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T); \quad \theta_m = Q_m X_m / (\sum_n Q_n X_n); \quad X_m = (\sum_j v_{mj} x_j) / (\sum_j (\sum_k v_{kj} x_j)) \quad (13)$$

em que X_m é a fração molar do grupo m na mistura, a_{nm} é o parâmetro para a interação entre os grupos n e m ($a_{nm} \neq a_{mn}$, logo, cada par de grupos apresenta dois parâmetros), a somatória no denominador de θ_m é sobre todos os grupos, a somatória no numerador de X_m é feita sobre todas as moléculas (j) e no denominador correspondente ela é feita sobre todas as moléculas e grupos (j e k).

Esta versão do modelo *UNIFAC* é a originalmente proposta por FREDENSLUND et al. (1975). Ela foi a versão utilizada na modelagem de todos os sistemas graxos do presente trabalho, juntamente com os parâmetros de interação publicados por MAGNUSSEN et al. (1981).

2.4 Tipos de sistemas e seus diagramas de fases

Os compostos de uma mistura, quando estão em equilíbrio sólido-líquido, podem apresentar comportamentos diversos, gerando um número relativamente grande de tipos de sistemas, cada qual com uma característica peculiar. A classificação destes sistemas depende, basicamente, do número de componentes, suas propriedades e suas miscibilidades (NÝLT, 1977). As combinações possíveis aumentam em número e complexidade de acordo com o

número de componentes do sistema. Nos casos estudados neste trabalho, praticamente todos os sistemas foram obtidos a partir de dois componentes. Quando foram analisadas misturas complexas, empregou-se o critério de classificação do sistema como sendo um pseudo-binário, segundo o qual uma fase líquida complexa (considerada como um pseudo componente mais um soluto) estava em equilíbrio com um sólido formado por um único composto. A Tabela 1 apresenta os mais importantes tipos de sistema que podem ser obtidos com até 2 componentes (NÝLT, 1977).

Tabela 1 - Classificação de sistemas heterogêneos em equilíbrio sólido-líquido

Núm. comp.	Classe	Grupo	Propriedades
1	I	a b	<u>uma simples modificação</u> <i>ponto triplo abaixo da pressão atmosférica</i> <i>ponto triplo acima da pressão atmosférica</i>
	II	a b	<u>várias modificações</u> <i>todas modificações estáveis</i> <i>uma modificação instável</i>
2	I	a	<u>componentes imiscíveis na fase sólida</u> <i>componentes não formam um composto estequiométrico</i>
		a ₁	<i>componentes completamente miscíveis na fase líquida</i>
		a ₂	<i>componentes parcialmente miscíveis na fase líquida</i>
		a ₃	<i>componentes imiscíveis na fase líquida</i>
	b	b	<i>componentes formam um composto estequiométrico</i>
		b ₁ b ₂	<i>composto estável até o seu ponto de fusão</i> <i>composto instável no seu ponto de fusão</i>
	II	a	<u>componentes completamente miscíveis na fase sólida</u> <i>componentes não formam um composto sólido</i>
		a ₁	<i>curva de fusão sem um máximo ou mínimo</i>
		a ₂	<i>curva de fusão exibe um máximo ou mínimo</i>
	b	b	<i>componentes formam um composto sólido</i>
	III	a b	<u>componentes parcialmente miscíveis na fase sólida</u> <i>componentes possuem pontos de fusão próximos</i> <i>componentes possuem pontos de fusão distantes</i>

Os sistemas binários de ácidos graxos e triglicerídeos analisados no presente trabalho, podem ser enquadrados nas categorias I-a₁, caracterizado pela formação do ponto eutético, I-b₂, caracterizado pela formação do ponto peritético e também da classe III. O ponto eutético é definido como sendo a

região no diagrama de fases (quando o mesmo não apresenta a formação de uma solução sólida), na qual os dois compostos puros A e B, na forma sólida, estão em equilíbrio com uma solução líquida de composição específica X_e (Figura 1(a)). O ponto peritético é característico de sistemas em que dois componentes, A e B, formam um composto intermediário C com proporção estequiométrica em relação aos compostos puros². Quando o composto formado é estável na sua temperatura de fusão, ou seja, o material fundido possui a mesma composição do composto C, surge um ponto congruente. Caso o composto seja instável na região próxima ao seu ponto de fusão, isto é, o material obtido na fusão do composto C possui uma composição diferente do mesmo, tem-se um ponto incongruente ou ponto peritético (Figura 1(b)). Algumas vezes, os sistemas podem apresentar uma solubilidade parcial, formando uma solução sólida nos extremos dos diagramas de fases, semelhante ao mostrado na Figura 1(c).

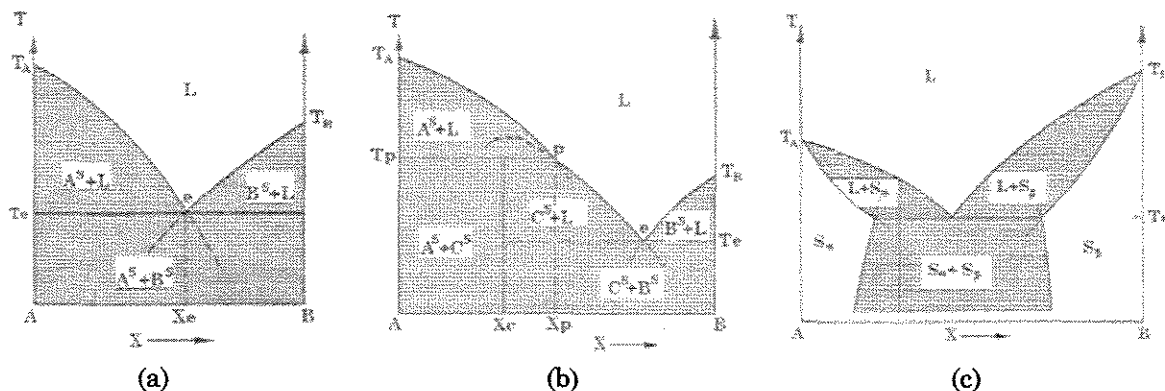


Figura 1 - Representação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos: (a) com formação de ponto eutético; (b) com formação de ponto peritético e (c) com solubilidade parcial na fase sólida

² O composto formado, $C=A_mB_n$, não é miscível em seus compostos puros originais, A e B, isto é, não forma uma solução sólida. Os sub-escritos m e n são números inteiros.

2.5 Polimorfismo

Já é conhecido há bastante tempo que os triglicerídeos podem apresentar múltiplos pontos de fusão. Este fenômeno, que pode ocorrer em diversos tipos de sistemas, inclusive metais, é conhecido como polimorfismo. O polimorfismo pode surgir nos sistemas graxos quando um composto consegue cristalizar-se em diferentes formas cristalinas, correspondendo a diferentes empacotamentos das cadeias carbônicas (Figura 2 (a)). A literatura é rica em artigos que discutem o polimorfismo em sistemas graxos (CHAPMAN, 1961; TIMMS, 1984; HERNQVIST, 1990; WON, 1993; ELISABETTINI et al., 1996) e, segundo os autores, podem existir três formas polimórficas básicas nestes sistemas: forma α (alfa), com arranjo cristalino hexagonal, β' (beta-prima), com arranjo ortorrômbico e β (beta), com arranjo triclinico (Figura 2 (b)). Existem diversos métodos analíticos que podem ser empregados para a determinação das formas polimórficas presentes nos sistemas graxos (CHAPMAN, 1961), mas a difratometria de Raio-X geralmente é a mais utilizada.

Dentre as estruturas cristalinas que podem ser obtidas, a forma α é a menos estável e, geralmente, a primeira a se cristalizar, podendo se converter rapidamente na forma β' . A forma β' é considerada uma forma metaestável e tende a se recristalizar (mais lentamente do que a forma α) na forma mais estável β . O processo de obtenção das formas polimórficas mais estáveis, a partir das menos estáveis, é irreversível. Todas as formas polimórficas podem ser obtidas diretamente da fase líquida, desde que se controlem as taxas de resfriamento empregadas na cristalização. Taxas mais lentas tendem a cristalizar o composto na forma mais estável, β , enquanto taxas de resfriamento muito rápidas podem favorecer a cristalização da forma α . A Figura 3 mostra um esquema das possíveis formas de cristalização e polimorfismo dos ácidos graxos e triglicerídeos.

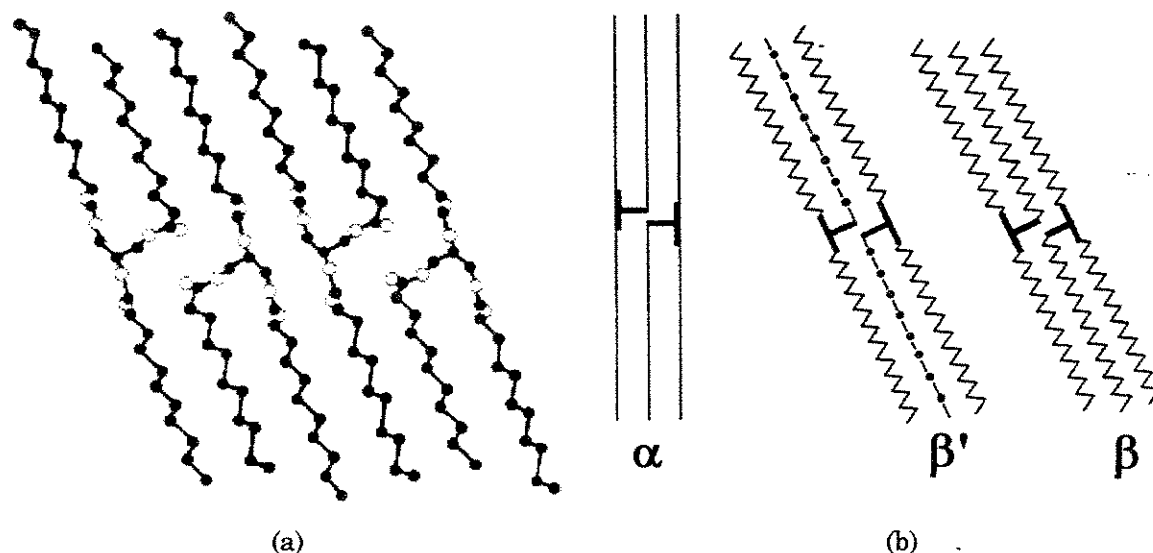


Figura 2 - Esquema geral das formas polimórficas presentes nos compostos graxos (ex. triglicerídeo puro): (a) esquema do empacotamento das cadeias carbônicas; (b) esquema comparando as formas polimórficas α , β' e β (Fonte: TIMMS, 1984).

Na prática, dependendo do produto e do processo empregado, qualquer uma das três formas polimórficas podem estar presentes. O óleo de palma, por exemplo, cristaliza na forma α quando subresfriado a 283 K, na forma β' quando resfriado a 298 K e na forma β quando cristalizado a 305 K (BAKKER e VANN PUTTE, 1984).

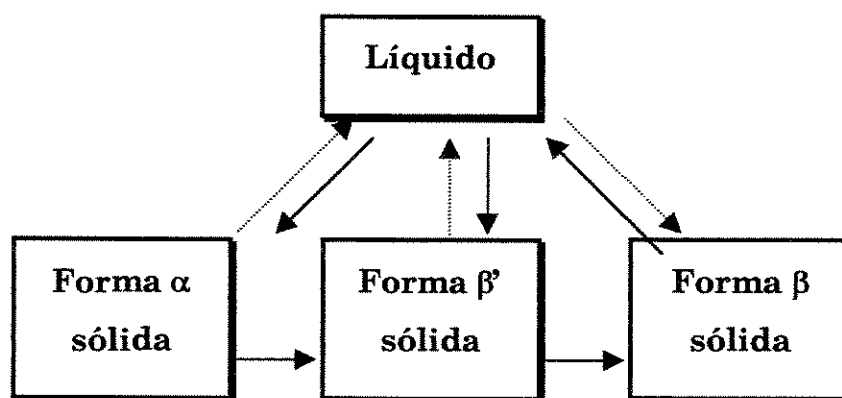


Figura 3 – Esquema de transição das fases polimórficas nos ácidos graxos e triglicerídeos (a formação da forma α a partir do líquido é reversível e precede todas as outras formas de solidificação; em aquecimento, a forma α funde e então recristaliza irreversivelmente na forma β' ; em aquecimento, a forma β' funde e então recristaliza irreversivelmente na forma β).

Em alguns processos industriais, a forma β' é a predominante durante a maior parte do tempo. No período de armazenamento, ou até mesmo durante o processo, a forma β' pode se transformar em β . O estudo do equilíbrio sólido-líquido na presença de cada uma das formas polimórficas vai depender das condições em que se deseja avaliar este estado de equilíbrio. Neste trabalho, em virtude das condições operacionais necessárias para a aquisição dos dados estima-se que o estado dos compostos empregados apresenta-se na forma mais estável, β .

2.6 Determinação experimental

Os métodos de obtenção de dados de equilíbrio sólido-líquido vêm sendo aprimorados no decorrer dos anos, mas sempre seguindo os mesmos princípios básicos durante todo esse tempo. De uma maneira geral, o que foi aperfeiçoado nos experimentos está em maior ou menor escala relacionado com a precisão nas medidas e aos métodos de análise das fases em equilíbrio. A determinação do ponto de fusão ou cristalização de um sistema consiste basicamente em se encontrar os valores de composição da fase líquida e a temperatura de equilíbrio a uma dada pressão, usualmente a pressão ambiente. Pode-se distinguir dois modos principais de análise: determinação da temperatura de equilíbrio de um sistema a partir de uma concentração conhecida da fase líquida ou a determinação da concentração desta fase a partir da temperatura de equilíbrio do sistema (HAASE e SCHÖNERT, 1969). O primeiro caso caracteriza os métodos dinâmicos, em que uma amostra líquida de composição conhecida (ou posteriormente determinada) é preparada. Esta amostra sofre um resfriamento ou aquecimento lento e a temperatura de equilíbrio é obtida a partir da análise visual do sistema ou através do acompanhamento das curvas de resfriamento e aquecimento. No segundo caso, conhecido como método estático ou de equilíbrio, o sistema é mantido próximo às condições de equilíbrio em uma determinada temperatura, durante algum período e, após atingido o equilíbrio, retira-se amostras da fase líquida e sólida (dependendo do sistema)

para determinar a composição de cada uma. Em ambos os métodos, pode-se obter resultados precisos. Entretanto, o método estático pode fornecer resultados mais adequados por revelar dados em condições mais realistas de equilíbrio.

A determinação experimental dos diagramas de fases apresenta algumas dificuldades inerentes a este tipo de medida. Nos métodos estáticos o equilíbrio a ser estabelecido é conseguido muito lentamente, podendo levar horas ou até mesmo dias para que o sistema esteja em condições próximas ao equilíbrio. Já nos métodos dinâmicos o equilíbrio nunca é estabelecido completamente, principalmente se comparado aos métodos estáticos. Durante a escolha do método para a determinação dos diagramas de fases deve-se levar em consideração o tipo de sistema a ser analisado, o tempo disponível, a precisão desejada ou necessária e, em muitas casos, a relação custo/benefício que poderá ser obtida nas análises.

2.6.1 Métodos Estáticos

De acordo com o procedimento empregado, os métodos estáticos podem ser subdivididos em métodos analíticos ou métodos sintéticos (NÝVLT, 1977). Os métodos analíticos são, em princípio, bastante simples. Os componentes do sistema são misturados em uma razão apropriada de maneira que uma fase sólida em excesso é obtida a uma determinada temperatura. O sistema é fechado e mantido termostaticamente a uma temperatura constante por tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio. Logo após, são retiradas amostras da fase líquida e sólida sendo posteriormente analisadas. Alguns problemas podem surgir na aplicação do método:

- Escolha de uma razão correta dos componentes de maneira que a solução esteja em equilíbrio com uma única fase sólida;

- Desenvolvimento de um equipamento que permita obter o real estado de equilíbrio (temperatura constante, agitação suficiente para promover uma distribuição homogênea das fases e evitar evaporação dos mais voláteis, etc.);
- Determinação do tempo ideal necessário para o estabelecimento do equilíbrio;
- Métodos para retiradas das amostras das fases em equilíbrio;
- Métodos analíticos para a determinação precisa da composição das fases em equilíbrio, principalmente da fase sólida.

Averiguando os trabalhos mais recentes, chega-se a conclusão que os métodos sintéticos são os mais empregados na determinação de diagramas de fase sólido-líquido de compostos orgânicos. Este método é indicado para sistemas nos quais a composição da fase sólida em equilíbrio não precisa ser determinada, ou mais especificamente, em sistemas que não formam soluções sólidas. Dessa maneira, a determinação da composição da fase líquida em equilíbrio é suficiente para a elaboração do diagrama de fases. Os métodos sintéticos iniciam-se sempre com a preparação, a partir dos componentes puros, de uma mistura com composição definida. As condições em que a fase sólida aparece ou desaparece são determinadas para cada ponto de mistura no sistema. O desaparecimento ou surgimento da fase sólida pode ser obtido através da mudança lenta e gradual na temperatura³ do sistema (métodos politérmicos) ou pela adição de um solvente⁴ (método isotérmico). O desaparecimento/surgimento da fase sólida pode ser monitorado visualmente ou através do acompanhamento das propriedades físico-químicas do sistema como condutividade térmica, índice de refração, densidade. Quando ocorre a

³ A taxa de aquecimento imposta ao sistema é geralmente muito lenta, da ordem de 1 kelvin por hora, podendo chegar a 0,03 kelvin por hora.

⁴ O desaparecimento do cristal neste método é feito à temperatura constante. Pequenas quantidades previamente conhecidas de solvente são adicionadas sob agitação até que o último cristal desapareça.

formação/desaparecimento da fase sólida, estas propriedades sofrem alguma perturbação detectada pelos equipamentos de análise. Como exemplos dos métodos estáticos/sintéticos/politérmicos empregados na literatura, pode-se citar LEE et al. (1997), LOHMANN e GMEHLING (2001) e WITTIG et al. (2001). Exemplos dos métodos estáticos/sintéticos/isotérmicos podem ser encontrados em ZHANG et al. (1998) e TAVARES et al. (1999). A desvantagem em comum para todos os métodos sintéticos é de não poder obter nenhuma informação sobre a fase ou fases sólidas em equilíbrio.

2.6.2 Métodos dinâmicos

Os métodos dinâmicos não devem ser confundidos com os métodos estáticos politérmicos. Nos métodos estáticos é avaliada a dependência da temperatura e composição das fases em equilíbrio sempre nas fronteiras do estado de equilíbrio⁵. Já os métodos dinâmicos estão baseados no monitoramento das propriedades de um sistema em relação aos desvios das condições de equilíbrio. Dessa maneira, surge uma nova variável independente nas medidas: o tempo. Qualquer variável física do sistema pode ser utilizada para a identificação dos desvios do estado de equilíbrio, contanto que esta propriedade mude de maneira descontínua com o aparecimento ou desaparecimento da fase. Algumas propriedades que podem ser usadas são a entalpia, volume, condutividade elétrica e propriedades óticas.

O princípio básico nos métodos dinâmicos é geralmente o mesmo: um sistema de composição conhecida é aquecido ou resfriado continuamente e a temperatura do sistema, durante todo o processo, é monitorada. Quando ocorre alguma variação em umas das propriedades empregadas na identificação de mudança de fases durante o processo, a temperatura durante esta mudança é determinada.

⁵ Embora o sistema sofra aquecimento, ele é extremamente lento e, sempre que possível, nulo quando o sistema se aproxima das condições de equilíbrio.

Para uma melhor precisão nos resultados, o procedimento experimental deve satisfazer certas condições (HAASE e SCHÖNERT, 1969):

- A amostra deve ser a menor possível para evitar gradientes de temperatura e pressão;
- instrumento utilizado para a medida da temperatura deve estar próximo ou até mesmo inserido na amostra para que não haja diferença entre a temperatura real da amostra e a temperatura medida pelo instrumento;
- instrumento deve ser calibrado com sistemas conhecidos para atenuar qualquer efeito que possa surgir como fonte de erros.

Dentre as técnicas empregadas, cita-se como exemplo (HAASE e SCHÖNERT, 1969; NÝVLT, 1977):

- Análise térmica: utiliza curvas de aquecimento ou resfriamento. A temperatura é determinada como função do tempo. Quando ocorre o aparecimento ou desaparecimento de uma fase, é detectada uma variação na taxa de aquecimento/resfriamento devido a uma mudança na entalpia do sistema. Quando esta mudança na taxa é detectada, tem-se então a temperatura de transição de fases. O grande inconveniente é que, em muitos casos, a determinação do ponto exato da descontinuidade na curva da taxa de aquecimento não é tão precisa.
- Análise térmica diferencial: a análise diferencial se distingue da análise térmica pelo modo de análise das curvas de aquecimento/resfriamento. Neste caso, utiliza-se uma substância de referência, cujas propriedades térmicas são semelhantes às da amostra a ser analisada, mas que não apresenta mudança de fase na mesma região da amostra em estudo. As duas amostras são submetidas a condições idênticas de aquecimento e, novamente, a entalpia é utilizada como variável na análise de mudança de fase. Ao ser detectada uma mudança de fase na amostra, a temperatura da

mesma permanece constante durante esta transição e surge, então, uma diferença entre a temperatura da amostra e a da referência. Neste instante, é anotada a temperatura do sistema como sendo a temperatura de transição de fases. A calorimetria exploratória diferencial difere ligeiramente da análise térmica diferencial e será melhor descrita no tópico 2.7.

- Observação visual: a amostra é aquecida ou resfriada em um recipiente transparente. O desaparecimento/surgimento do cristal é detectado visualmente junto com a temperatura em que ocorreu a transição. Algumas técnicas auxiliares podem tornar o método mais preciso, como o acompanhamento nas mudanças de cor, índice de refração, turbidez, etc.
- Método dilatométrico: o volume de uma amostra é medido em um dilatômetro como função da temperatura. A mudança no número de fases é detectado com um salto na curva volume-temperatura.

2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) é uma técnica calorimétrica, relativamente recente e derivada da Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis – DTA*). Experimentos calorimétricos são conhecidos desde o século 18 e estão baseados na medida indireta da troca de calor entre os corpos. Esta troca é ocasionada pela diferença de temperatura entre os mesmos, sendo esta a variável empregada no cálculo do fluxo de calor.

O princípio de funcionamento de um equipamento de *DSC* se assemelha muito ao de um equipamento de *DTA*. Entretanto, vale a pena ressaltar as diferenças entre os dois aparelhos. De acordo com a *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)*, a *DTA* é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de

temperatura. A *DSC* é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O que ocorre realmente em um equipamento de *DSC* também é o monitoramento constante da temperatura, como se passa em um equipamento de *DTA*. Entretanto, todo o equipamento de *DSC* é calibrado para conseguir quantificar o fluxo de calor através desta diferença de temperatura (*DSC* com fluxo de calor) ou fornecer um fluxo de calor ao sistema e quantificar este mesmo fluxo de maneira que seja o suficiente para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência (*DSC* com compensação de potência). Enquanto o *DTA* pode fornecer uma análise qualitativa dos eventos térmicos, o equipamento de *DSC* consegue quantificar estes mesmos eventos.

A seguir será feita uma breve descrição do *DSC* de compensação, deixando os maiores detalhes para a discussão sobre o *DSC* de fluxo, que foi o equipamento empregado neste trabalho.

2.7.1 DSC com Compensação de Potência (Power-Compensated DSC):

Em um equipamento de *DSC* com compensação de potência, quando ocorre uma diferença entre a temperatura da amostra e a da referência (ΔT), esta deve ser imediatamente compensada por uma mudança correspondente no calor fornecido para o aquecimento. Através de instrumentos previamente calibrados, o equipamento converte a energia elétrica fornecida em fluxo de calor, fluxo este necessário para que a amostra e a referência permaneçam à mesma temperatura. O *DSC* com compensação de potência está representado esquematicamente pela Figura 4. O equipamento é formado por dois microfornos do mesmo tipo (liga de platina-irídio), cada um possuindo um sensor de temperatura (termômetro de resistência de platina) e uma resistência para aquecimento (platina). Os fornos são colocados separados em um bloco de

alumínio e isolados termicamente. Durante o aquecimento, a mesma potência é fornecida para ambos os fornos, de maneira a deixar o sistema com a mesma temperatura média. Se existe uma simetria térmica, a mesma temperatura é mantida em ambos os fornos e, conseqüentemente, também mantida na amostra e referência. Quando uma assimetria térmica ocorre, por exemplo durante uma fusão da amostra, surge uma diferença entre a temperatura da amostra e a da referência, detectada pelo circuito de controle do equipamento. O sistema tenta compensar esta diferença fornecendo um fluxo de calor através de um controle proporcional, incrementando ou diminuindo a energia elétrica fornecida ao sistema. Esta energia elétrica é convertida em fluxo de calor através de programas computacionais específicos e calibrações prévias feitas no equipamento. Dessa forma, o equipamento tenta manter a mesma temperatura entre a amostra e a referência controlando a quantidade de calor enviada aos microfornos. Assim, o sinal de ΔT é bem menor do que o observado no DSC de fluxo de calor (aproximadamente 1/10 do valor total - HÖHNE et al., 1996).

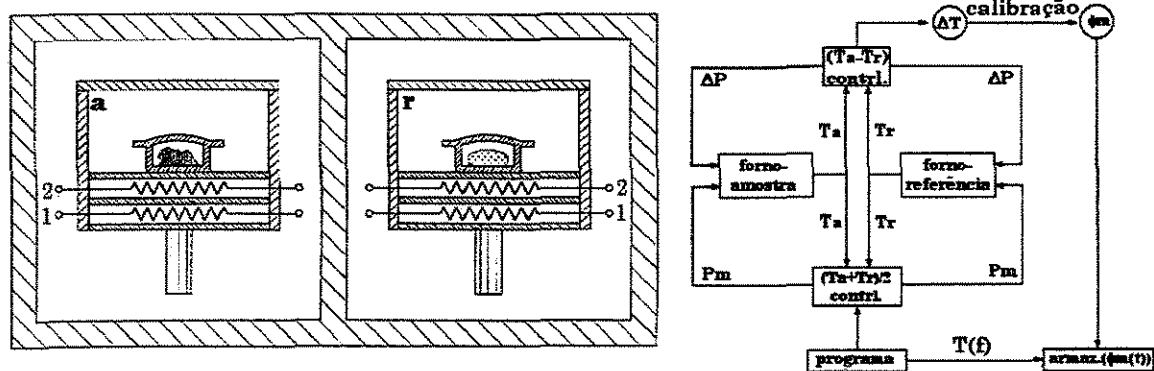


Figura 4 - Esquema de um DSC com compensação de potência (Perkin-Elmer Corp.): a _ forno com a amostra; b _ forno com a referência; 1 _ resistência de aquecimento; 2 _ termômetro de resistência de platina; T_a _ temperatura do forno da amostra; T_r _ temperatura do forno da referência; ΔT _ $(T_a - T_r)$; P_m _ energia média de aquecimento; ΔP _ compensação da energia de aquecimento. ϕ_m _ fluxo de calor medido. (Fonte: HÖHNE, et al., 1996).

2.7.2 DSC com Fluxo de calor (Heat-Flux DSC):

Para uma melhor compreensão do equipamento utilizado nos experimentos deste trabalho, será feita uma modesta abordagem sobre o princípio de funcionamento e a modelagem matemática empregada no cálculo do fluxo de calor em um DSC com fluxo de calor.

O principal componente deste tipo de DSC é um disco termoeletrico, geralmente feito da liga *constantan*, o mais simétrico possível, que possibilita um fluxo de calor constante e teoricamente igual em todas as direções. A amostra e a referência são dispostas também de maneira simétrica em relação ao centro do disco (Figura 5). Abaixo do disco são fixados termopares (cromel-alumel) para a aquisição intermitente da temperatura. Todo o sistema está localizado dentro de um forno feito de prata e submetido a uma temperatura controlada. Durante as corridas experimentais, o forno é aquecido, na maioria das vezes de uma forma linear. Em alguns equipamentos é possível fazer um aquecimento modulado, segundo o qual o forno é submetido a um aquecimento total linear, mas também é aquecido e resfriado de maneira oscilatória/senoidal sobre esta linha de aquecimento linear. Supondo que o fluxo de calor é constante e uniforme em todo o disco e que o sistema possui uma simetria ideal, admiti-se que durante o aquecimento, a amostra e a referência (com propriedades térmicas semelhantes) submetidas a este fluxo de calor permaneçam com a mesma temperatura. Quando ocorre algum evento térmico na amostra, este equilíbrio é perturbado, gerando uma diferença de temperatura entre ela e a referência. Esta diferença na temperatura é ocasionada, como já foi citado anteriormente, pela maior variação na entalpia da amostra durante a mudança de fase. Esta diferença na temperatura⁶ é utilizada para contabilizar o fluxo de calor.

⁶ Deve-se lembrar que, embora as ordenadas, por convenção, sejam rotuladas de ΔT , o que normalmente se registra é a força eletromotriz termoeletrica de saída do termopar,

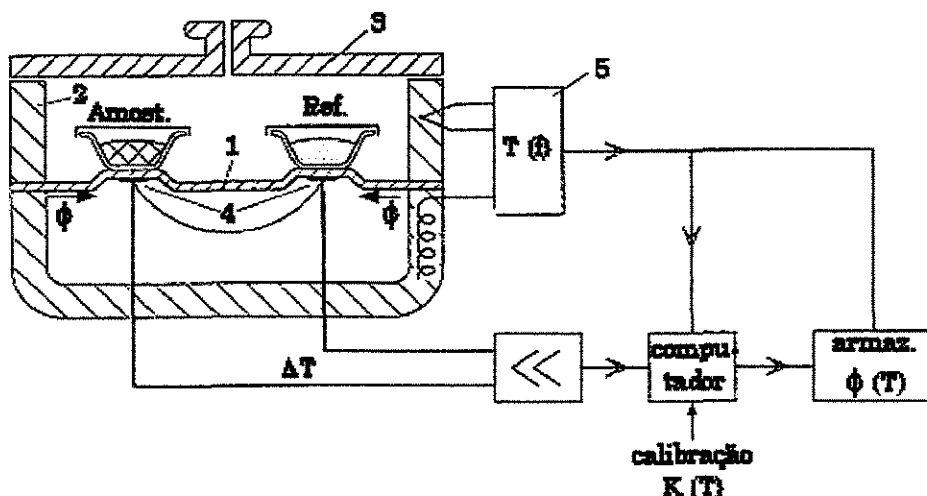


Figura 5 - Esquema do equipamento de DSC: 1 disco de constantan, 2 forno, 3 tampa, 4 termopares, 5 controlador, K fator de calibração, ϕ fluxo de calor.

O DSC com compensação de potência apresenta uma vantagem em relação ao DSC de fluxo de calor: o caminho relativamente mais curto entre a amostra e o sistema de resistência para aquecimento, e as quantidades relativamente menores de amostra necessária, fazem com que o equipamento tenha uma resposta mais rápida aos fenômenos ocorridos na amostra. A inércia térmica do equipamento pode ser praticamente desprezada.

2.7.3 Modelagem matemática do DSC com fluxo de calor

A grande vantagem dos equipamentos de DSC em relação aos equipamentos de DTA é a possibilidade de quantificar os fluxos de calor envolvidos durante um evento térmico qualquer na amostra (transição de fases, reações químicas, entre outros). A relação entre o sinal gerado pelo equipamento, ΔT , e o fluxo de calor medido ou calculado, ϕ_m , pode ser derivada

posteriormente transformada em ΔT . Na maioria dos casos, a força eletromotriz sofre variações com a temperatura que podem ser atenuadas mediante uma prévia calibração dos sensores.

com vários graus de aproximação do valor real desejado do fluxo de calor, ϕ_r . Nos comentários a seguir, serão demonstradas as duas primeiras aproximações que podem ser obtidas e que, geralmente, são empregadas na formulação das curvas térmicas diferenciais obtidas pelo equipamento. Apenas as duas primeiras aproximações serão demonstradas para que se possa ter uma idéia do grau de complexidade matemática que se pode atingir, caso se pretenda obter um cálculo extremamente realista do processo. A Figura 6 mostra um esquema do forno com os fluxos de calor gerados no equipamento e será utilizada para auxiliar as deduções.

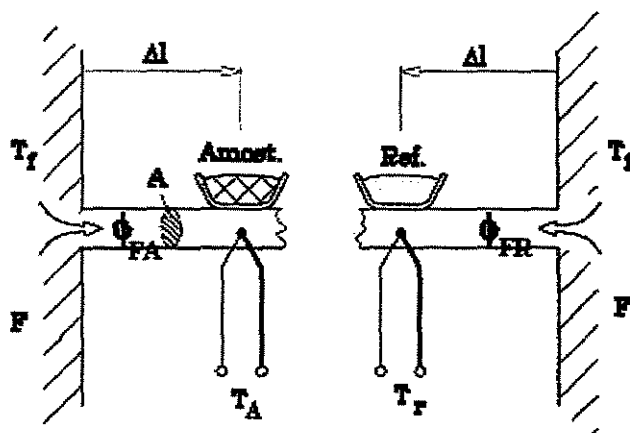


Figura 6 – DSC de fluxo com modelo para aproximação zero (modelo linear). T_A temperatura da amostra, T_r temperatura da referência F forno, A seção transversal de condução de calor entre o forno e a amostra e referência, Δl diferença entre o ponto de medida da temperatura e o forno, *Amost.* Amostra, *Ref.* Referência.

Aproximação zero

Algumas simplificações são impostas para o desenvolvimento deste modelo:

- Os fluxos de calor estão num estado estacionário (constante);

- Apenas a resistência térmica entre o forno e a amostra é levada em consideração, ou seja, não há interações entre a amostra e a referência;
- Com exceção das capacidades caloríficas da amostra e da referência (Cp_A e Cp_R) nenhuma outra capacidade calorífica é levada em consideração;
- A temperatura da amostra é igual à temperatura medida;
- Não há fluxo de calor para as vizinhanças.

Levando em conta estas considerações, pode-se empregar a equação de Biot-Fourrier de condução no estado estacionário para a representação do fluxo de calor:

$$\frac{|\phi|}{A} = \lambda |\text{grad}T| \quad (14)$$

Como se pode observar, a quantidade do fluxo de calor, $\frac{|\phi|}{A}$, é proporcional, λ , ao gradiente de temperatura. Analisando o fluxo apenas em uma dimensão e adotando a simetria térmica do sistema, deduz-se que o fluxo de calor do forno para a amostra, ϕ_{FA} , é igual ao fluxo de calor do forno para a referência, ϕ_{FR} :

$$\frac{\phi_{FA}}{A} = \frac{\lambda \cdot (T_F - T_A)}{\Delta l} = \frac{\phi_{FR}}{A} = \frac{\lambda \cdot (T_F - T_R)}{\Delta l} \quad (15)$$

sendo T_F a temperatura do forno, T_A a temperatura da amostra, T_R a temperatura da referência e Δl a distância da parede do forno até a amostra/referência.

Se um fluxo de calor é produzido na amostra, a temperatura da amostra varia em relação à temperatura da referência de um valor ΔT_A e produz uma

variação no fluxo de calor $\Delta\phi_{FA}$ entre a amostra e o forno. Quando o estado estacionário é novamente alcançado, chega-se a:

$$\Delta\phi_{FA} = \phi_r = \frac{A \cdot \lambda}{\Delta l} (T_A - T_R) = \frac{A \cdot \lambda}{\Delta l} \Delta T_{AR} = -K \cdot \Delta T \quad (16)$$

sendo a constante K dada simplesmente pelas propriedades de condução de calor entre a amostra e a referência. Assim afirma-se, numa primeira hipótese, que o fluxo de calor medido é diretamente proporcional à variação de temperatura. A constante K pode ser obtida através de corridas experimentais utilizando uma substância padrão com entalpia e ponto de fusão conhecidos.

Primeira aproximação

Nesta situação, o sistema não se encontra no estado estacionário, ou seja, a amostra pode manifestar eventos térmicos, gerando um fluxo de calor, $\phi_r(t)$, e ΔT não é constante ao longo do tempo. Aplicando um balanço de energia para os fluxos de calor na amostra e referência, e através de alguma manipulação matemática, chega-se a:

$$Cp_A \frac{dT_A}{dt} + Cp_A \frac{d\Delta T}{dt} = \phi_{FA} + \phi_r \quad (17)$$

$$Cp_R \frac{dT_R}{dt} = \phi_{FR} \quad (18)$$

onde a equação (17) representa o balanço de energia sobre a amostra e a equação (18) o balanço de energia na referência. Desenvolvendo as equações e fazendo $\phi_{FA} - \phi_{FR}$, chega-se a equação para o fluxo real:

$$\phi_r(t) = -\frac{\Delta T}{R} - \beta (Cp_A - Cp_R) - \left(\frac{\tau}{R} \right) \frac{d\Delta T}{dt} \quad \text{onde} \quad \beta = \frac{dT_R}{dt} \quad \text{e} \quad \tau = Cp_A \cdot R \quad (19)$$

sendo R a resistência térmica efetiva para “carregar e descarregar” a “capacidade” Cp_A ⁷.

Caso não se leve em consideração a variação da temperatura e do ΔT em relação ao tempo, volta-se à condição de estado estacionário e a Equação (19) se torna a Equação (16). O segundo termo à direita da igualdade diz respeito à assimetria térmica do sistema e leva em consideração as capacidades caloríficas da amostra e da referência. O terceiro termo surge como a contribuição da inércia térmica do sistema quando o sinal ΔT surge. O segundo termo pode ser minimizado através da calibração da linha base (equipamento sem amostra ou referência) e empregando durante as corridas experimentais, quando possível, um material de referência com capacidade calorífica próxima à da amostra. Para a avaliação do terceiro termo após a igualdade, pode-se utilizar ferramentas matemáticas (método da convolução/deconvolução) aplicadas a curva térmica diferencial (MATSUOKA E OSAWA, 1989 a,b; SAITO et al, 1993; HUANG e CHENG, 2000). Essa análise poderá fornecer as informações sobre a inércia térmica inerente ao equipamento utilizado e, a partir disto, aplicar um fator de correção a todas as curvas térmicas diferenciais obtidas.

Os pacotes computacionais mais recentes fornecidos, junto com o equipamento, já trazem embutidos em suas rotinas métodos para aplicação direta da primeira aproximação truncada no segundo termo. Através de calibrações prévias, o programa calcula a contribuição dos dois primeiros termos e fornece o valor do fluxo de calor corrigido.

2.7.4 Aspectos termodinâmicos relacionados ao uso do DSC

A abordagem termodinâmica das medidas feitas através do DSC auxiliam o usuário do equipamento a obter uma melhor compreensão, tanto na interpretação dos resultados obtidos durante a calibração, como na análise de

⁷ Em analogia a definição de carga e descarga de um capacitor de capacidade C .

medidas relacionadas com a transição de fases ou reações químicas nos sistemas. Na maioria das vezes, a propriedade que se deseja mensurar é a diferença de entalpia ΔH de uma transição de fase (com $T = \text{constante}$), uma diferença entre duas variáveis de estado e, portanto, bem definida. O que se determina em um *DSC* é o calor de transição Q , que está relacionado com o fluxo de calor medido. A relação entre a entalpia e o fluxo de calor medido pode ser obtida pelas relações básicas da termodinâmica: a primeira lei, Equação (20), a definição de entalpia, Equação (21) e trabalho, Equação (22):

$$dU = dQ + dW + \sum_i dE_i \quad (20)$$

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP \quad (21)$$

$$dW = -P \cdot dV \quad (22)$$

Conhecendo-se que a entalpia é uma função dependente das variáveis de estado pressão, P , temperatura, T , e composição, ξ , rearranjando as equações, chega-se à equação diferencial que relaciona calor e entalpia:

$$dQ_m = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) - V \right]_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi - \sum_i dE_i \quad (23)$$

Quando não se empregam células especiais para a aquisição de dados a alta pressão, o primeiro termo da Equação (23) pode ser negligenciado. O segundo termo nada mais é que a definição de capacidade calorífica a pressão constante, $C_{p,\xi}(T)$, sendo responsável pelas informações sobre os eventos com transição de fases. O terceiro termo fornece as informações necessárias sobre os calores de reação e efeitos de mistura dos sistemas analisados. O último termo se refere a outras formas de energia e, geralmente, é desprezado nas análises. Por diferenciação, a equação (23) se transforma na equação básica de fluxo de calor utilizada na avaliação das curvas térmicas diferenciais obtidas pelo *DSC*:

$$\frac{dQ_m}{dt} = \phi_m = +C_{p_\xi}(T) \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} \frac{d\xi}{dt} \quad (24)$$

Ao se avaliar um curva térmica diferencial de *DSC*, deve-se observar sempre as informações que podem ser obtidas pela equação acima para um resultado mais realista das variáveis desejadas.

2.7.5 Problemas da técnica

Apesar de ser uma ferramenta poderosa, alguns problemas ainda podem ser encontrados na técnica de *DSC* empregada para a aquisição e interpretação dos dados:

- O usuário comum muitas vezes não reconhece as limitações do método, não possuindo um conhecimento completo e bem fundamentado sobre a técnica e as fontes de erros sistemáticos que podem afetá-la gerando, assim, resultados imprecisos;
- Não existem, ainda, práticas e testes experimentais recomendados para a calibração da temperatura e medidas calorimétricas e procedimentos experimentais reconhecidos internacionalmente;
- Não há um consenso internacional sobre a definição de substâncias padrão empregadas na calibração da temperatura e medidas entálpicas com precisão suficiente.

Alguns pontos sobre a calibração, validação e uso da técnica de calorimetria exploratória diferencial serão abordados no tópico 3.2.

2.8 Determinação do diagrama de fases empregando a Calorimetria Exploratória Diferencial (COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1998)

O cálculo dos diagramas de equilíbrio sólido-líquido é, em muitos casos, bastante complexo, mesmo quando se trabalha com sistemas binários. O polimorfismo encontrado na fase sólida, assim como a presença de pontos singulares denominados de eutéticos e peritéticos, fazem com que o grau de dificuldade para a geração do diagrama de fases seja maior do que, por exemplo, nos diagramas de equilíbrio líquido-vapor.

COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) desenvolveram uma forma prática e simples de obtenção experimental do diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Os autores apresentam uma metodologia para a obtenção experimental do diagrama de equilíbrio de fases a partir de poucas medidas experimentais feitas através de equipamentos calorimétricos (2 ou 3 pontos, dependendo do sistema). Esta pode ser uma alternativa bastante atraente quando se trabalha com substâncias de alto valor, pois além de diminuir o custo com os reagentes, o esforço experimental para a obtenção do diagrama é amplamente reduzido.

Os autores consideram que, durante o processo de fusão da amostra dentro de um calorímetro, a quantidade de sólido remanescente permanece em equilíbrio com a fase líquida formada. Caso se consiga calcular continuamente esta fração do sólido que está em equilíbrio com o líquido, pode-se gerar grande parte do diagrama de fases aplicando a regra da alavanca. A aquisição dos dados de fusão no equipamento empregado (*DSC*) se dá através de um aquecimento programado da amostra. Por ser um processo dinâmico, a condição de equilíbrio nunca é realmente alcançada. Porém, utilizando-se taxas de aquecimento muito pequenas, pode-se considerar que, a cada instante, a fração de sólido remanescente aproxima-se do equilíbrio com a fase líquida. O equipamento de *DSC* não está capacitado para quantificar as frações de sólido

ou líquido durante um evento térmico, mas sim medir fluxos de calor, isto é, as variações entálpicas relacionadas com a variação de massa em estado sólido ou líquido. Partindo desta constatação, os autores desenvolveram uma metodologia que relaciona a medida do fluxo de calor no *DSC* (variação da entalpia com a temperatura) com a fração de líquido formado durante o processo de fusão.

A Figura 7 será utilizada para auxiliar as deduções do método. Esta figura mostra um diagrama binário eutético geral, onde W é a fração mássica da amostra empregada na análise e a reta em vermelho é a região empregada para a obtenção dos dados de entalpia pelo equipamento de *DSC*. A medida da entalpia total pode ser descrita por quatro termos principais:

$$H(T) = \underbrace{H^a(T < T_{Eut})}_{\text{aquecimento}} + \underbrace{H^b(T = T_{Eut})}_{\text{fusao}} + \underbrace{H^c(T_{Eut} < T \leq T_{Cr})}_{\text{aquecimento + fusao}} + \underbrace{H^d(T_{Cr} < T)}_{\text{aquecimento}} \quad (25)$$

A fração de líquido formada durante a fusão da amostra, α_A^L é definida como:

$$\alpha_A^L = \frac{\int_{T_{Eut}}^T \frac{dm_A^L}{dT} dT}{\int_{T_{Eut}}^{T_{Cr}} \frac{dm_A^L}{dT} dT} = \frac{m_A^L}{m_A^{total}} \quad (26)$$

onde m_A^L é a massa do composto A no estado líquido à temperatura T . A fusão do composto A ocorre em dois passos: uma porção se funde à temperatura do ponto eutético, m_A^{LEut} , e outra se funde entre T_{Eut} e T_{Cr} , $m_A^{L*}(T)$.

São definidas novas frações de líquido:

$$\alpha_A^{LEut} = \frac{m_A^{LEut}}{m_A^{total}} \quad (27)$$

$$\alpha_A^{L*} = \frac{m_A^{L*}}{m_A^{SEut}} \quad (28)$$

$$\alpha_A^L = \alpha_A^{LEut} + \alpha_A^{L*} (1 - \alpha_A^{LEut}) \quad (29)$$

sendo m_A^{SEut} a diferença entre a massa total de A e a massa de A líquida no ponto eutético.

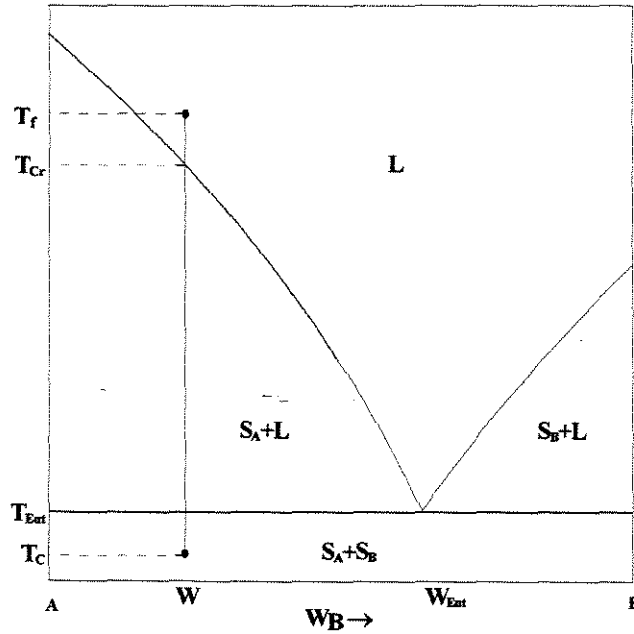


Figura 7 – Diagrama de fases sólido-líquido com ponto eutético e completa imiscibilidade na fase sólida.

Os autores demonstraram que a fração de líquido no eutético pode ser calculada pela equação:

$$\alpha_A^{LEut} = \frac{\frac{H^b}{m_{total}} - W_B (H_{fusB} - H_{fusA})}{H_{fusA}} \quad (30)$$

sendo, m_{total} a massa total da amostra, H_{fus} a entalpia de fusão de cada composto e a entalpia de fusão da amostra na temperatura eutética. Para o

cálculo da fração $\alpha_A^{L^*}$, considerando que a entalpia de fusão não varia com a temperatura, pode-se relacioná-la com o fluxo de calor através da expressão:

$$\alpha_A^{L^*} = \frac{\int_{T_{Eut}}^T \cancel{h_{fus,A}} \frac{dm_A^L}{dT} dT}{\int_{T_{Eut}}^{T_{Cr}} \cancel{h_{fus,A}} \frac{dm_A^L}{dT} dT} = \frac{q(T)}{q_{total}} \equiv \frac{m_A^L}{m_A^{total}} \quad (31)$$

Os valores de $q(T)$ e q_{total} não são acessíveis diretamente pelo equipamento de DSC. Juntamente com o calor utilizado na fusão, também estão presentes o calor associado ao aquecimento e o calor de mistura entre as fases, doravante representados pela função $I(T)$. O calor de mistura, devido à sua ordem de grandeza em relação as outras variáveis, pode ser desprezado na função $I(T)$. Esta função deve ser subtraída da entalpia medida pelo equipamento de DSC, para que se obtenha o fluxo real, $q(T)$, a ser empregado na Equação (31):

$$\alpha_A^{L^*} = \frac{H(T) - I(T)}{H(T_{Cr}) - I(T_{Cr})} \quad (32)$$

Para se estimar a função $I(T)$, emprega-se o gráfico das entalpias medidas pelo equipamento (Figura 8) e definem-se duas retas. A primeira, φ , descreve a energia requerida para aquecer a mistura acima do ponto eutético. A segunda, ψ , descreve a energia requerida para aquecer a mistura acima do ponto T_{Cr} .

Utilizando a definição da função $I(T)$, e das retas φ e ψ , os autores demonstraram que:

$$\frac{dI}{dT} \equiv \frac{d\varphi}{dT} + \alpha_A^{L^*} \left(\frac{d\psi}{dT} - \frac{d\varphi}{dT} \right) \quad (33)$$

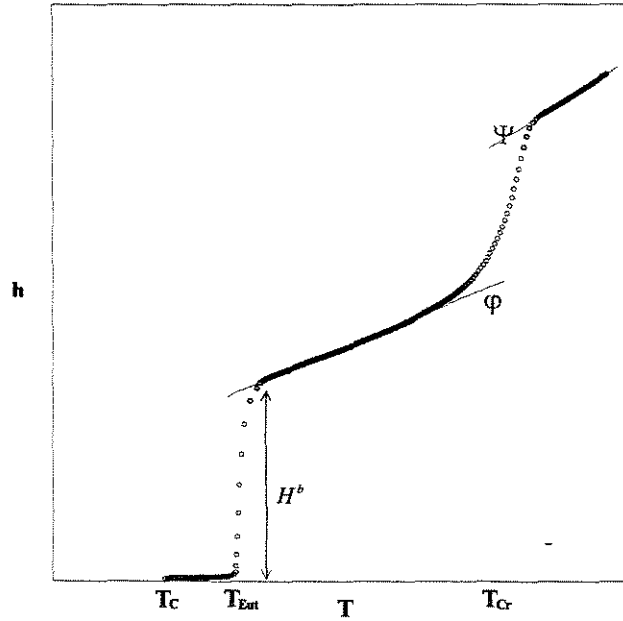


Figura 8 – Dependência da entalpia com a temperatura obtido através de um equipamento de DSC.

Utilizando-se as Equações (32) e (33) e aplicando um procedimento iterativo, consegue-se chegar ao valor de α_A^{L*} . Finalmente, após calcular todas as frações líquidas em cada temperatura, aplica-se a regra da alavanca para a estimativa das fronteiras do equilíbrio sólido-líquido. As composições em equilíbrio se relacionam com as frações líquidas da seguinte maneira:

$$W^L = \frac{W_B}{W_B + (1 - W)\alpha_A^L} \quad \text{para } 0 < W_B < W_{Eut} \quad (34)$$

$$W^L = \frac{\alpha_B^L W_B}{1 + W_B(\alpha_B^L - 1)} \quad \text{para } 0 < W_B < W_{Eut} \quad (35)$$

A formulação para sistemas com pontos peritéticos segue o mesmo raciocínio descrito acima. Entretanto, o diagrama pode possuir dois ou três pontos invariantes: um ou dois pontos eutéticos (dependendo se o sistema for congruente ou incongruente) e mais o ponto de formação do composto peritético.

Para descrever todo o diagrama necessita-se de uma medida experimental a mais do que a empregada no cálculo anterior. O maior inconveniente, neste caso, é que também faz-se necessário o conhecimento prévio da entalpia de fusão do composto formado no ponto peritético, ou a própria composição do peritético. Essas grandezas, na maioria das vezes, não são conhecidas, sendo essa uma limitação imposta à metodologia proposta.

Outros autores também desenvolveram métodos semelhantes para obtenção de diagramas de fases. No trabalho de HUANG e CHEN (2000), apresenta-se uma abordagem diferente, propondo uma outra forma para o cálculo da fração líquida, baseada no método de Gray.

2.9 Determinação do diagrama de fases com presença de peritético

Os diagramas de fases que apresentam ponto peritético normalmente não conseguem ser bem representados pelas abordagens tradicionais. Geralmente, pouco se sabe sobre as propriedades do novo composto formado, além da relação estequiométrica que o mesmo possui com os compostos puros que o originaram. Algumas técnicas encontradas para representar estes sistemas são bastante complexas (LUPIS, 1983). Procurando desenvolver uma alternativa mais simples para estes sistemas, SLAUGHTER e DOHERTY (1995) propuseram uma metodologia para o cálculo destes diagramas de fases. Os autores basearam-se em trabalhos sobre equilíbrio líquido-vapor em que ocorrem reações químicas (UNG e DOHERTY, 1995; BARBOSA e DOHERTY, 1988) e estenderam o método para sistemas sólido-líquido. Para os autores, o ponto peritético pode ser descrito como sendo um produto gerado por uma reação química, ou associação física, entre os compostos puros em proporção estequiométrica, gerando uma nova fase no sistema ($aA + bB \rightleftharpoons cC$). Esta fase pode ter uma nova estrutura cristalina ou a mesma estrutura de um dos compostos puros. Dessa forma, a equação de equilíbrio químico para a reação é

incorporada ao modelo termodinâmico de equilíbrio de fases, visto na Equação (4). A constante de equilíbrio da reação é dada por:

$$K = \prod_{i=1}^C (x_i^s \gamma_i^s)^{\nu_i} \quad (36)$$

onde ν_i é o coeficiente estequiométrico para o componente i . Além disso, a constante de equilíbrio está relacionada com a variação na energia livre de Gibbs:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (37)$$

Considerando que as fases sólidas são imiscíveis, e apostando que $x_i^s \gamma_i^s \equiv 1$, isto tornaria a constante $K=1$. Essa inconsistência pode ser contornada adotando um modelo simples para o coeficiente de atividade da fase sólida, na forma:

$$\gamma_i^s = \frac{1}{x_i^s + \varepsilon} \quad (38)$$

onde ε é um número positivo e pequeno (abaixo de 10^{-4}). Deve-se ter em mente que, após a fusão, o composto formado se dissocia completamente, o que acarreta o desaparecimento dos seus termos da equação de equilíbrio na fase líquida

Para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida, os autores optaram pelo modelo de Margules 2-sufixos. Apesar da simplicidade do modelo, a escolha teve como objetivo limitar o número de parâmetros a serem ajustados. A variação da energia livre de Gibbs padrão da reação, ΔG^0 ,

presente na Equação (37), torna-se um parâmetro adicional ajustável do modelo.

Utilizando as equações (4), (6), (36) e (38), através de um algoritmo iterativo, os autores conseguiram representar satisfatoriamente os diagramas de fases com presença de peritéticos.

3 Parte experimental

No capítulo anterior foi comentado sobre a importância em se ter dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de boa qualidade para o desenvolvimento dos processos, no caso deste trabalho, o processo de cristalização. No tópico 2.6 foram apresentados alguns métodos utilizados na obtenção deste tipo de dados, bem como algumas de suas limitações. Um dos objetivos principais deste trabalho é a apresentação e discussão de uma metodologia relativamente recente a ser aplicada na obtenção dos diagramas de Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL): a Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*). As técnicas térmicas diferenciais geralmente são empregadas para a determinação do ESL em sistemas inorgânicos, usualmente metálicos. Nos últimos tempos, vários autores vêm aplicando a técnica de *DSC* para a obtenção de dados de ESL em sistemas orgânicos (MATSUOKA e OSAWA, 1989a, 1989b.; SHIBUYA et al., 1993; BUNJES et al., 1996; HUANG e CHEN, 2000; PAUNOVIC e MEHROTRA, 2000; YOUNG e SCHALL, 2001). Entretanto, poucos trabalhos apresentam uma descrição detalhada da técnica, não indicando possíveis fontes de erros, desvios experimentais obtidos, precisão nas medidas, etc. HÖHNE et al. (1996), fazem uma ampla abordagem sobre a técnica de *DSC*, analisando vários trabalhos publicados na literatura e indicando uma variedade de aspectos do método. Entretanto, HÖEHNE et al. (1996), discutem apenas de maneira resumida a determinação de diagramas de fases através desta técnica. Procurando dar uma melhor compreensão sobre esta aplicação, este trabalho apresenta o uso da técnica de *DSC* aplicada para a determinação de ESL em sistemas graxos, comentando sobre toda a parte de calibração, precisão e possíveis fontes de erros nas análises. No tópico 3.1 será feita uma breve descrição da técnica experimental, indicando os materiais e equipamentos utilizados e a metodologia adotada. No tópico 3.2 será discutida a parte de calibração e teste da aparelhagem. A descrição dos procedimentos experimentais e os desvios obtidos nas medidas da temperatura são apresentados nos tópicos 3.3 e 3.4, respectivamente. A relação entre as curvas

térmicas diferenciais obtidas pelo *DSC* e a forma do diagrama de equilíbrio de fases serão apresentadas no tópico 3.5. Finalmente, para a validação da técnica, dois diagramas de fases obtidos neste trabalho serão comparados com dados encontrados na literatura (tópico 3.6)

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Equipamentos

Os equipamentos empregados neste trabalho foram:

- Calorímetro Exploratório Diferencial (Modelo: TA-2920, T.A Instruments)
- Balança analítica (Modelo: GmbH, Sartorius Analytic)
- Balança microanalítica (Modelo: AD6, Perkin-Elmer Inc.)
- Microscópio ótico (Modelo: DMLM, Leica)
- Câmera de captura de imagens (Modelo: XC-003P, Sony)

3.1.2 Reagentes

Para a calibração do equipamento, foram empregadas as substâncias índio, ácido benzóico e água. O índio e ácido benzóico foram fornecidos pela TA Instruments e pela Mettler, ambos com certificados de pureza acima de 99.9%. A água empregada foi obtida no próprio laboratório (destilada e deionizada), sem que nenhuma análise adicional fosse efetuada. Os ácidos graxos e triglicerídeos utilizados nos experimentos foram comprados da Sigma e Nu-Chem, todos com teor de pureza assinalados como superior a 99%. Nenhum tratamento de purificação adicional foi empregado nas substâncias. Para os ácidos graxos e triglicerídeos puros foram feitas corridas experimentais no *DSC*, e as temperaturas de fusão obtidas ficaram dentro dos limites de incerteza atribuídos à técnica. Nenhum pico adicional foi observado nas curvas térmicas diferenciais das amostras, o que atesta o padrão de pureza indicado pelo fabricante. Um exceção foi observado na curva térmica do ácido oléico,

onde surgiu um pico inesperado não relacionado com a fusão do composto, indicando a presença de um possível contaminante. Maiores detalhes serão abordados no capítulo de Resultados e Discussões quando existirem dados deste ácido.

3.1.3 Princípio da técnica de DSC e equipamento

Na técnica de DSC, um cadinho com a amostra a ser analisada e um outro cadinho utilizado como referência, são aquecidos simultaneamente em um forno a uma taxa constante. A temperatura nos dois cadinhos é monitorada a todo instante e, quando ocorre algum evento térmico na amostra (fusão ou cristalização, por exemplo) o instrumento detecta a diferença de temperatura que surge entre a amostra e a referência. Através do ΔT observado e com processamento deste sinal, o equipamento consegue calcular a quantidade de calor que foi absorvida ou liberada pela amostra, além de determinar a temperatura em que este evento ocorre. Maiores detalhes sobre o princípio da técnica são tratados na seção 2.7. Assim, em um único experimento, o ponto de fusão/cristalização de uma amostra pode ser determinado juntamente com o calor envolvido em alguma mudança nas características do sistema (SPEYER, 1994; HÖHNE et al., 1996).

Os dados de Equilíbrio Sólido-Líquido das misturas estudadas neste trabalho foram medidos utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial TA-2920 (TA Instruments®). O equipamento possui um sistema de refrigeração que trabalha com nitrogênio no estado gasoso (*Refrigerated Cooling System – RCS*) o qual permite que se opere na faixa de temperatura entre 243 K e 673 K (Figura 9). A precisão do termopar utilizado pelo equipamento para a medida da temperatura, segundo o fabricante, é de $\pm 0,02$ K.

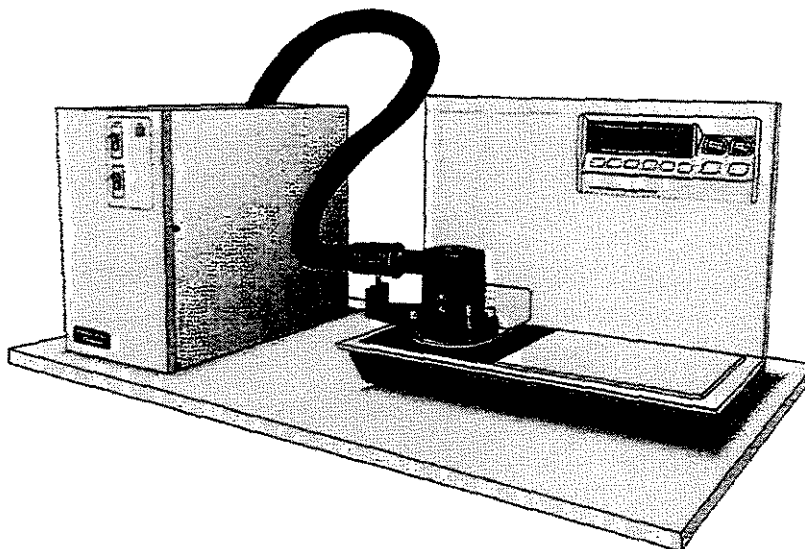


Figura 9 - Equipamento de *DSC* acoplado com sistema de refrigeração *RSC* da *TA Instruments*®.

3.2 Calibração do Equipamento

A metodologia sobre a correta calibração de um equipamento de *DSC* ainda não é um consenso entre especialistas da área (HÖHNE et al., 1996, RICHARDSON, 1997, MARTINS e CRUZ-PINTO, 1999, SARGE et al., 2000, CASTRO et al, 2000, GMELIN e SARGE 2000). A escolha de um procedimento experimental padrão, assim como de substâncias ideais para a calibração não está totalmente definido, fazendo com que vários trabalhos surjam com novas propostas a todo momento. Também não há um teste de consistência termodinâmica tal como para os dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, de maneira que se possa verificar a qualidade da calibração ou dos dados obtidos. Dessa forma, para aferição do equipamento optou-se por comparar os dados experimentais de alguns sistemas, obtidos através da técnica de *DSC*, com dados existentes na literatura. Como será mostrado adiante, dependendo das características físicas do sistema (viscosidade, capacidade calorífica, características físicas da amostra) o sinal obtido pela técnica de *DSC* pode ser bastante influenciado, gerando resultados inconsistentes. Assim, procurou-se na literatura, sistemas com as mesmas

características dos estudados neste trabalho e considerados de boa qualidade para uma comparação e validação da técnica. Dois sistemas que se enquadraram nas especificações desejadas foram encontrados na literatura e utilizados para comparação com os resultados obtidos pelo equipamento de DSC. Caso os resultados da comparação sejam adequados, pode-se estender a garantia de qualidade dos dados aos sistemas subsequentes. Maiores detalhes sobre esta análise serão abordados no tópico 3.6.

A técnica de DSC apresentada deve ser avaliada quanto à influência de diversos fatores que podem alterar os resultados obtidos (HÖHNE et al., 1996). Neste trabalho foram analisadas as influências da taxa de aquecimento, da quantidade de amostra empregada na elaboração dos diagramas de fase e da escolha da região de pico do sinal para determinação da temperatura, consideradas as principais fontes de erros no método.

3.2.1 Calibração e condições operacionais

Para a calibração do equipamento foram empregadas substâncias com elevado grau de pureza. O índio foi utilizado para calibração da constante de resistência do forno do instrumento. Ácido benzóico, água destilada/deionizada, assim como o próprio índio, foram empregados na calibração da temperatura. O estudo da influência da taxa de aquecimento sobre a curva térmica diferencial do DSC foi realizado com os mesmos componentes. O ácido benzóico foi empregado na avaliação do efeito da quantidade de massa na curva térmica diferencial do DSC.

O primeiro ponto a ser verificado, antes mesmo da calibração de temperatura, foi a escolha da taxa de aquecimento a ser empregada na obtenção dos dados. A literatura reporta que uma curva ideal imaginária de um DSC para uma substância pura, não deve exibir resistência térmica e seu comportamento se assemelha a uma função delta de Dirac no ponto de fusão

(MATSUOKA e OZAWA, 1989a, 1989b; CHEN e HUANG, 2000). Na prática, devido à resistência térmica dos componentes do equipamento, das características do método (medida dinâmica) e do próprio sistema em estudo, a forma do sinal de saída é um pico cuja forma se assemelha, em muitos casos, à de um triângulo⁸. O uso de taxas reduzidas, como será mostrado adiante, faz com que os picos das substâncias puras se aproximem bastante do pico ideal. Apesar desta evidência, a de melhoria na forma do sinal com o uso de baixas taxas de aquecimento, deve-se levar em consideração o tempo utilizado em cada análise e a precisão necessária em cada medida nestas condições operacionais. A redução na taxa pela metade implica no dobro de tempo necessário para cada corrida. Além disso, existe a limitação do próprio equipamento. Com o uso de taxas muito reduzidas, o nível de ruídos sobre a linha base aumenta significativamente, o que pode levar a interpretações errôneas dos resultados. Uma corrida realizada no equipamento com o forno vazio, ou seja, sem a presença de cadinhos com amostra e referência, mostrou o comportamento da linha base quando se utiliza diferentes taxas de aquecimento. Como se pode observar através da Figura 10, o comportamento da linha base indica um aumento nas oscilações ao se utilizar uma taxa de $8,3 \times 10^{-3}$ K/s, quando comparada a outras taxas, indicando o provável aumento dessas oscilações quando empregadas taxas inferiores de aquecimento. A princípio é aconselhável descartar as análises feitas com taxas de aquecimento inferiores a $1,7 \times 10^{-2}$ K/s, a menos que seja possível filtrar as oscilações que surgem, tentando impor uma linha base constante através de artifícios matemáticos.

Além da análise da influência da taxa de aquecimento sobre a linha base, também procurou-se observar o comportamento da curva térmica diferencial na presença do composto padrão nas diferentes taxas. Como se pode

⁸ A forma do pico depende bastante das características térmicas do sistema. A aproximação a uma forma triangular é a mais comum, mas as curvas também podem apresentar um comportamento totalmente diverso (picos suaves em forma de arcos, por exemplo).

observar nas Figuras 11, 12 e 13, à medida que ocorre um decréscimo na taxa de aquecimento, a forma do pico se aproxima a de um pico ideal.

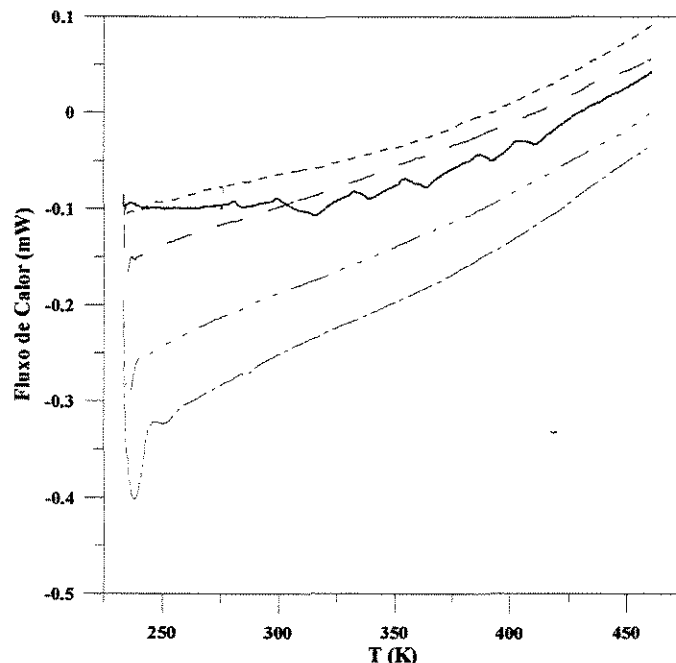


Figura 10 - sensibilidade da linha base ao nível de ruído de acordo com a taxa de aquecimento. Taxas de aquecimento: ——— $8,33 \times 10^{-3}$ K/s; - - - - - $1,7 \times 10^{-2}$ K/s; — — — $3,3 \times 10^{-2}$ K/s; $6,3 \times 10^{-2}$ K/s; - · - · - $1,33 \times 10^{-1}$ K/s.

Pode-se afirmar que, quanto mais lenta a taxa, mais próximo do estado de equilíbrio se encontra o sistema e o efeito da resistência térmica se torna menos pronunciado. Observa-se que os picos do índio em relação aos picos do ácido benzóico e da água são mais estreitos e bem definidos. Este fato pode ser explicado através da análise da capacidade calorífica de cada composto. A maneira como o pico retorna à linha base é uma característica típica do equipamento em conjunto com as propriedades térmicas do sistema, que resulta numa maior ou menor “inércia” térmica. Para substâncias com capacidades caloríficas mais altas, os picos do DSC tendem a ficar mais “espalhados”. Devido à baixa capacidade calorífica do índio em relação à água e ao ácido benzóico, o sinal retorna mais rapidamente à linha base após a fusão do mesmo, deixando os picos mais definidos.

A escolha da taxa também influencia diretamente na maneira de obter uma calibração correta da temperatura medida no equipamento. A técnica de DSC não opera sob condições de equilíbrio térmico e os dados relativos obtidos devem ser relacionados com os valores termodinâmicos absolutos através da calibração (GMELIN e SARGE, 2000). Como o método utilizado é dinâmico, as condições de equilíbrio não podem ser alcançadas, mas pode-se considerar que o sistema mantém-se em estados sempre próximos ao equilíbrio, caso a taxa empregada seja suficientemente lenta. Isso implica em menores valores nas correções a serem impostas e consequente diminuição na margem de erro. Uma análise sobre o fator de correção a ser empregado na calibração a diferentes taxas de aquecimento mostrou que as variações na temperatura medida com taxas abaixo de $1,7 \times 10^{-2}$ K/s, são mínimas. A Figura 14 mostra que a tendência da curva não é alterada em condições de aquecimento abaixo de $1,7 \times 10^{-2}$ K/s. Ao contrário, parece que o fator de correção obtido é ligeiramente maior, provavelmente por se tratar de uma taxa limite de operação e precisão do equipamento ($8,3 \times 10^{-3}$ K/s). Essa pequena diferença neste ponto, acima do esperado, pode ser atribuída à imprecisão na medida da temperatura que, com taxas muito reduzidas, gera um maior nível de ruídos sobre a linha base, como anteriormente explicado.

Após as análises devidas foi concluído que a taxa de $1,7 \times 10^{-2}$ K/s fornecia resultados satisfatórios, com picos mais bem definidos, gerando resultados satisfatórios para a relação entre a precisão desejada e o tempo de análise. A diminuição para taxas inferiores não mostrou melhora significativa nos resultados que justificassem um aumento substancial no tempo dispensado ao experimento.

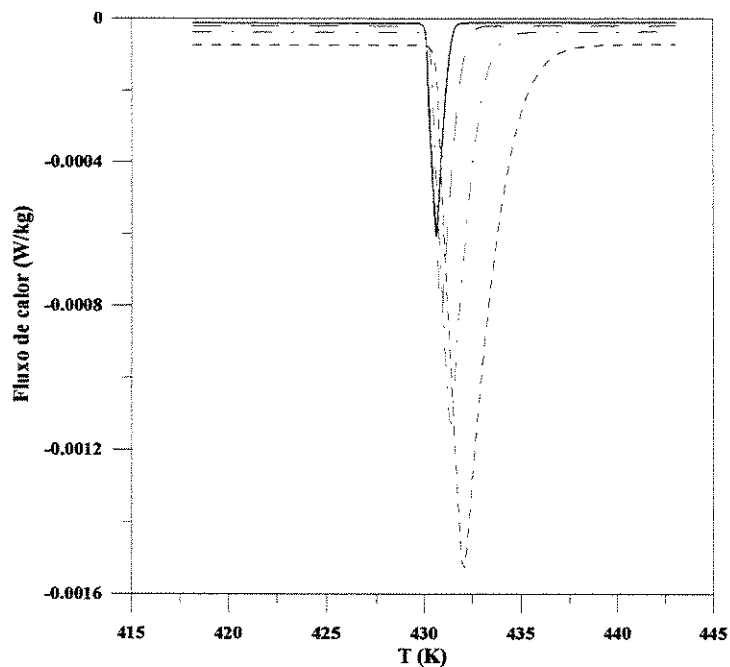


Figura 11 - Curvas medidas no equipamento de DSC a diferentes taxas de aquecimento para o índio puro. Taxas de aquecimento: — $1,7 \times 10^{-2}$ K/s; — — $3,3 \times 10^{-2}$ K/s; - - - $6,7 \times 10^{-2}$ K/s; - . - $1,33 \times 10^{-1}$ K/s.

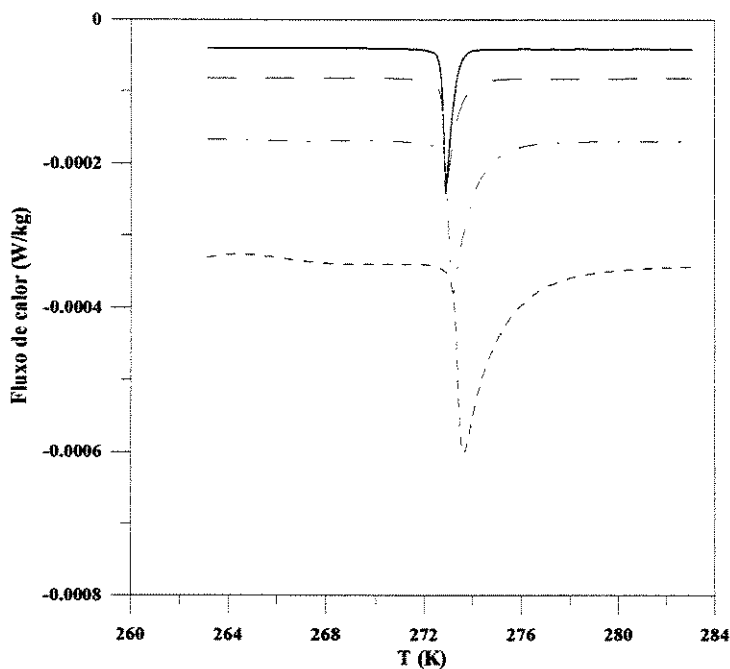


Figura 12 - Curvas medidas no equipamento de DSC a diferentes taxas de aquecimento para a água pura. Taxas de aquecimento: — $1,7 \times 10^{-2}$ K/s; — — $3,3 \times 10^{-2}$ K/s; - - - $6,7 \times 10^{-2}$ K/s; - . - $1,33 \times 10^{-1}$ K/s.

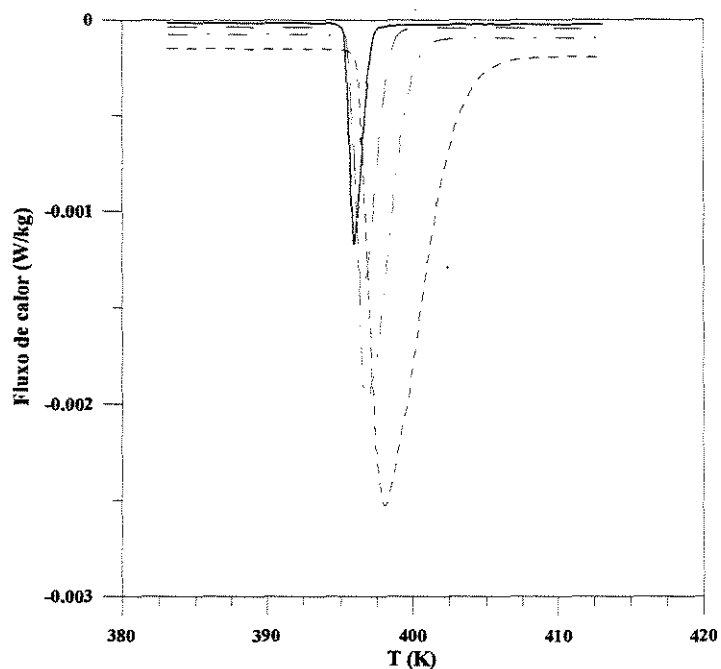


Figura 13 - Curvas medidas no equipamento de DSC a diferentes taxas de aquecimento para o ácido benzóico puro. Taxas de aquecimento: — $1,7 \times 10^{-2}$ K/s; — — $3,3 \times 10^{-2}$ K/s; - . - $6,7 \times 10^{-2}$ K/s; - - - - $1,33 \times 10^{-1}$ K/s.

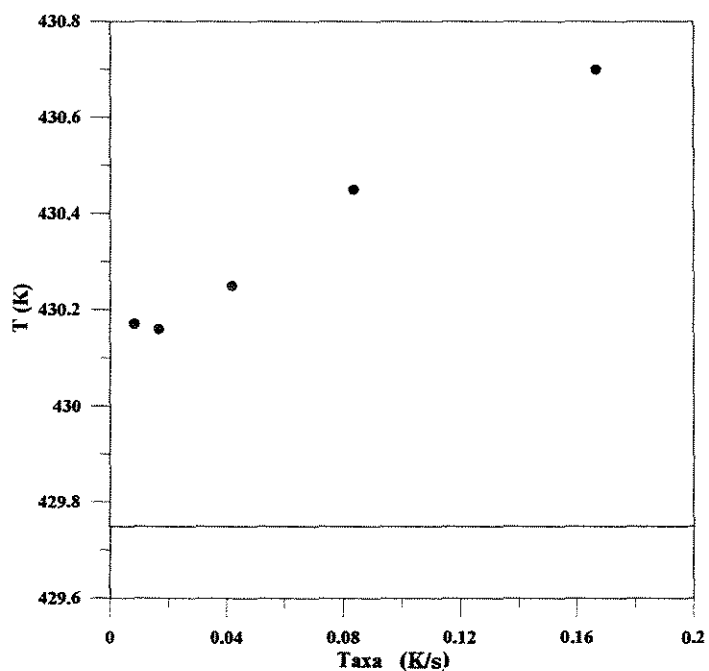


Figura 14 - Variação na temperatura de fusão do índio em função da taxa de aquecimento (• temperatura de fusão experimental, — temperatura de fusão do índio).

As substâncias empregadas para a avaliação da influência da taxa de aquecimento, índio, água e ácido benzóico, foram as mesmas empregadas na calibração da temperatura do equipamento. O DSC TA2920 possui um sistema de calibração automático, através de um programa, que faz a correção dependendo do número de compostos empregados. Para cada composto empregado na calibração, o equipamento calcula a diferença entre o valor medido e o valor certificado pela literatura. No caso de três componentes, o programa traça um curva dos desvios de cada composto em relação aos valores considerados ideais, e aplica um fator de correção aos valores posteriormente obtidos, baseado no comportamento desta curva. Vale salientar que a calibração deverá ser efetuada empregando-se a mesma taxa de aquecimento utilizada durante os experimentos, já que a grandeza dos desvios varia com a taxa de aquecimento.

Os efeitos associados à variação na quantidade de amostra foram estudados com amostras de ácido benzóico. Como se pode ver na Figura 15 a quantidade de amostra também influencia na forma dos picos do DSC. Embora não seja possível notar através da Figura 15, a área de cada pico é diretamente proporcional à quantidade de amostra analisada. A integração das áreas através do programa de aquisição de dados, indicou valores crescentes de área com o aumento na quantidade de amostra. De acordo com a massa da amostra, a posição do pico de cada curva térmica diferencial pode ser deslocada para temperaturas mais altas, quanto maior a quantidade de amostra. Quantidades menores de amostra fornecem picos com características mais próximas aos picos considerados ideais.

A técnica impõe limites à quantidade ideal de massa a ser utilizada. A quantidade de amostra deverá ser suficiente para que todo o fundo do cadinho em que a mesma é depositada seja coberto. Dessa maneira, toda a amostra poderá ser aquecida/resfriada de maneira uniforme e qualquer evento térmico poderá ocorrer em toda a extensão da amostra ao mesmo tempo. No caso de

amostras sólidas, o ideal é pulverizar o composto o máximo possível para que ele tenha uma maior área de contato com a superfície de aquecimento. Amostras com grãos relativamente grandes ou líquidos com viscosidade elevada tendem a formar picos mais largos, devido ao gradiente térmico que pode surgir dentro da mesma. Como a densidade de cada composto pode variar substancialmente, não se pode estabelecer de maneira precisa a quantidade de amostra suficiente para cada experimento. Nos sistemas utilizados, dependendo das características físicas, a massa necessária para se cobrir todo o fundo do cadinho variava entre 4×10^{-6} kg e 8×10^{-6} kg.

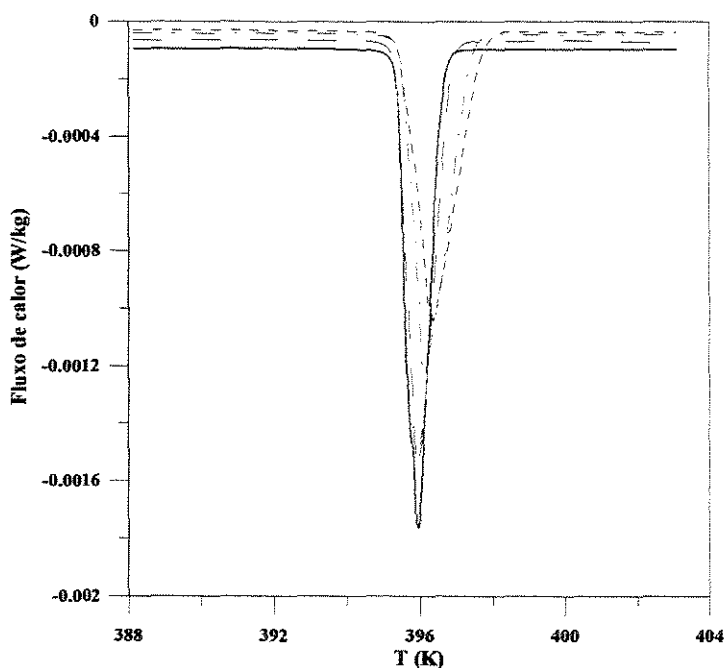


Figura 15 - Curvas medidas no equipamento de DSC com diferentes quantidades de amostra para o ácido benzóico puro. quantidade de amostra: ——— $2,671 \times 10^{-6}$ kg; — — — $4,071 \times 10^{-6}$ kg; — . — $8,858 \times 10^{-6}$ kg; - - - - $1,3021 \times 10^{-5}$ kg.

3.2.2 Determinação da temperatura característica

Outro ponto a ser estabelecido na avaliação das curvas térmicas diferenciais refere-se à escolha do ponto onde será tomada a temperatura do evento térmico ocorrido na amostra. Como já citado, um pico ideal de uma curva térmica diferencial deve ser semelhante a uma função delta de Dirac. As

temperaturas em que ocorrem os eventos térmicos (fusão, por exemplo) são obtidas de uma forma dinâmica pelo equipamento, o que acarreta um “espalhamento” do pico. A Figura 16 mostra uma curva térmica diferencial característica de um evento térmico observado em um equipamento de DSC. Existem basicamente 4 pontos que podem ser utilizados para a escolha da temperatura característica do pico. T_i e T_f são as temperaturas inicial e final do pico. Estes pontos não podem ser tomados como referência pois são bastante influenciados pelo ruído da linha base, podendo sofrer desvios da ordem de 2 a 15 K, dependendo da substância empregada, tipo de transição, taxas de aquecimento, etc (HÖHNE et al, 1996). O ponto T_e , chamado de temperatura *onset*, é o ponto extrapolado do pico para a linha base. HÖHNE et al (1996) afirmam que o ponto T_e é o mais indicado para a escolha da temperatura característica do pico devido à baixa influência exercida sobre este ponto pelas taxas de aquecimento e propriedades térmicas das substâncias. Entretanto, este ponto pode sofrer interferência de outros picos da curva térmica diferencial quando se trabalha com misturas. Os pontos T_c e T_p podem sofrer influência da condutividade térmica da amostra, da inércia térmica do equipamento (principalmente T_c), da quantidade de massa e volume da amostra. O ponto T_p indica o valor máximo de ΔT obtido entre a amostra e a referência, geralmente indicando o final do evento térmico. Embora a Figura 16 indique que a temperatura de pico é obtida através da extrapolação das linhas laterais que formam o pico, o programa empregado pelo equipamento TA2920 escolhe esse ponto como sendo aquele em que há uma inversão na derivada da curva⁹. Assim, a temperatura de pico independe da tendência da curva antes e após o evento.

Estabelecendo um critério para a escolha da quantidade de massa e taxas de aquecimento ideais, ou uma relação entre as mesmas e a forma dos picos, as distorções sobre o ponto T_p podem ser minimizadas. Aplicando-se um

⁹ Na verdade, o operador delimita uma faixa para a busca de um pico na curva térmica diferencial, que pode ser uma região próxima ou mais extensa em relação ao pico de transição. O programa considera o pico como sendo aquele em que há uma inversão na derivada e que está mais distante da abcissa, dentro do limite previamente estabelecido

tratamento matemático adequado à curva térmica diferencial, pode-se separar o sinal gerado pela inércia térmica inerente ao sistema do sinal total fornecido pelo equipamento de DSC. Nestes casos, os valores de T_c e T_p se aproximam bastante, tornando os picos mais bem definidos (HUANG e CHEN, 2000; MATSUOKA e OZAWA, 1989a, 1989b).

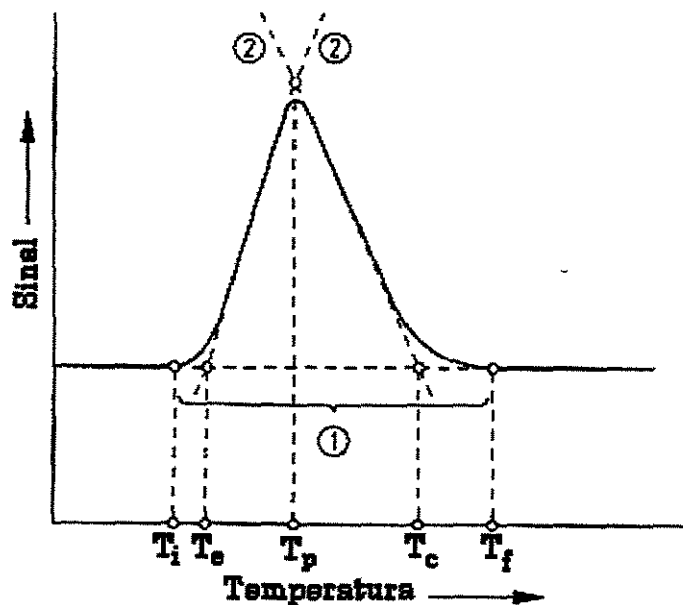


Figura 16 – Sinal do fluxo de calor de um DSC durante uma transição. 1 linha base, 2 linhas auxiliares, T_i temperatura inicial do pico, T_e temperatura extrapolada do pico, T_p temperatura máxima do pico, T_c temperatura extrapolada do pico após o evento térmico, T_f temperatura final do pico. (Fonte: HÖHNE et al., 1996)

Para a escolha do ponto ideal a ser empregado como temperatura característica do pico, foi feita uma avaliação das curvas térmicas diferenciais obtidas a partir de alguns compostos padrão e também de misturas de ácidos graxos. Como se pode observar na Figura 17, quando se utilizam substâncias com valores relativamente baixos de capacidade calorífica, como o índio, o pico tende a ser mais estreito e os desvios entre os pontos T_e e T_p são pequenos. Ao se trabalhar com compostos orgânicos, os picos tendem a ficar mais espalhados, mas o desvio entre estes pontos não chega a ser tão significativo, ficando na mesma ordem de grandeza da precisão do equipamento. Quando trabalha-se com misturas, ou ainda, na existência de mais de um evento térmico que se encontram próximos, a influência sobre o ponto T_e torna-se mais pronunciada,

podendo este sofrer grandes distorções (Figura 18). O ponto T_p também sofre influência, mas quase sempre possui uma boa definição ao longo da curva térmica diferencial, mesmo quando os eventos praticamente se superpõem.

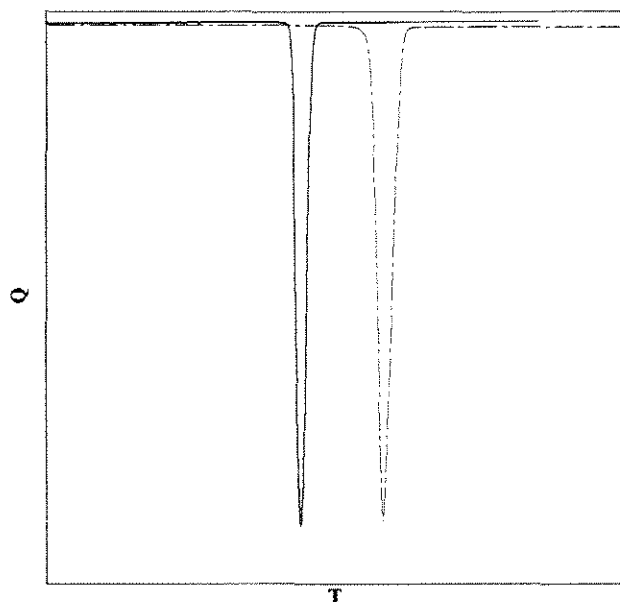


Figura 17 – Curvas térmicas diferenciais obtidas com compostos padrão índio e ácido benzóico. — Índio; ---- Ácido benzóico.

GALLIS et al. (1996) propuseram um método para correção da medida da temperatura quando se trabalha com misturas. Os autores fazem a correção do ponto de medida da temperatura, através do deslocamento de uma reta com ângulo de correção, γ . Este ângulo de correção é obtido através de uma corrida com os componentes puros empregados na mistura à mesma taxa de aquecimento dos experimentos (Figura 19(a)). Para compostos puros, a reta com inclinação γ intercepta a abscissa no mesmo local da temperatura *onset*. Quando se trabalha com misturas, deve-se traçar uma reta com a mesma inclinação γ obtida com o composto puro para, dessa forma, obter a temperatura correta da transição. (Figura 19(b)). Entretanto, em sistemas onde a capacidade calorífica ou viscosidade é alta, ou mesmo quando os picos estão muito próximos, essa inclinação pode variar bruscamente nas misturas, não correspondendo ao comportamento observado com os compostos puros. HÖHNE et al. (1996) comentam que a determinação da temperatura *onset* em sistemas

compostos por misturas, é geralmente complicada e não aconselhada. Devido a melhor repetitividade, facilidade de determinação e precisão conseguidas nos experimentos e análises feitos com algumas misturas binárias, optou-se por empregar o ponto T_p para a representação da temperatura característica de cada pico relacionada a um evento térmico, sempre tomando os cuidados necessários para uma boa representação desta variável.

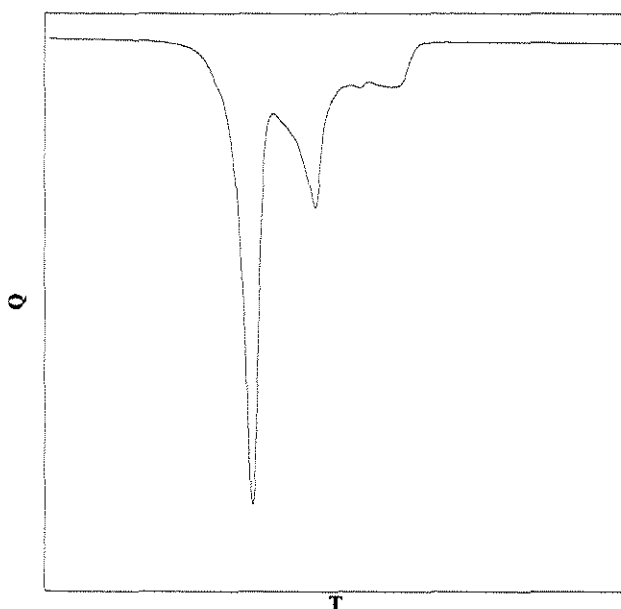


Figura 18 – Curva térmica diferencial obtida a partir de uma mistura binária de ácido cáprico + ácido palmítico.

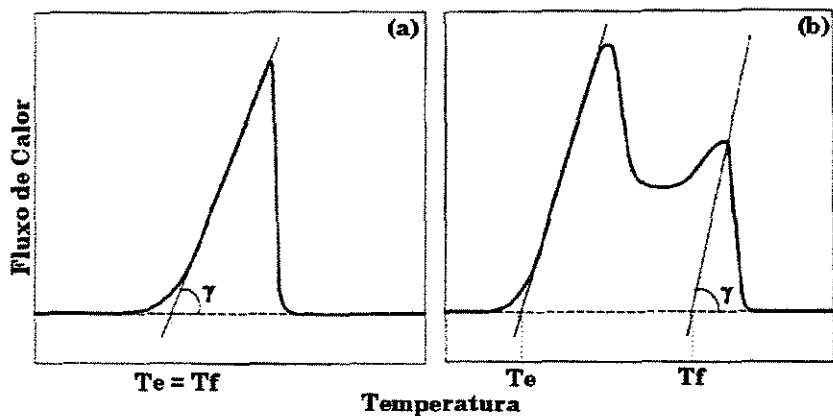


Figura 19 - Curva térmica diferencial de um composto puro (a) e de um mistura (b), com as linhas auxiliares para a determinação do ângulo γ .

Vários outros parâmetros e procedimentos são necessários quando se deseja fazer uma análise quantitativa extremamente precisa através da técnica de *DSC*, como a determinação de calor específico, entalpia de fusão, calor de reação, etc. Neste caso, a influência da linha base, peso e tipo dos cadinhos utilizados, gás de purga empregado, entre outros, são pontos que devem ser exaustivamente analisados, aperfeiçoados e corrigidos, quando necessário (CHEN et al., 1996; RICHARDSON, 1997; SHALAEV e STEPONKUS, 2000). O posicionamento dos cadinhos dentro do forno de *DSC* também deve ser levado em consideração tanto nas análises qualitativas quanto nas quantitativas. Como visto no tópico 2.7, toda a modelagem matemática sobre o cálculo do fluxo de calor é baseada em uma disposição perfeitamente simétrica, dentro do forno, do cadinho contendo a amostra e a referência. Uma pequena diferença nesta simetria pode ocasionar desvios significativos na quantificação dos efeitos térmicos. Como os termopares estão posicionados de maneira simétrica sobre o disco de *constantan*, podem ocorrer variações consideráveis nas medidas de temperatura, caso não exista uma boa repetitividade no posicionamento dos cadinhos colocados sobre o disco.

3.3 Procedimento experimental

As amostras foram preparadas misturando-se quantidades previamente conhecidas das substâncias puras. Para quantificar a massa de cada composto puro, utilizou-se uma balança analítica com precisão de $\pm 1 \times 10^{-7}$ kg. Cada amostra era preparada com aproximadamente 4×10^{-6} kg. Para que se cobrisse toda a região do diagrama, as amostras foram preparadas em várias concentrações com intervalos de aproximadamente 0,1 molar.

As substâncias empregadas neste trabalho, ácidos graxos e triglicerídeos, podem oxidar-se, principalmente se submetidas a determinadas condições, como o aquecimento em presença de oxigênio. Para evitar que as amostras se alterassem no decorrer do preparo, as substâncias foram mantidas

dentro de uma atmosfera inerte de nitrogênio durante os processos de fusão, mistura e cristalização. A Figura 20 mostra um esquema do aparato experimental utilizado para este fim. Após o preparo, as amostras foram mantidas sob refrigeração (abaixo de 273 K) até a sua utilização no equipamento de DSC.

A quantidade de amostra efetivamente colocada nos cadinhos foi pesada em uma balança microanalítica modelo AD6 fabricada pela *Perkin-Elmer*[®]. A precisão da balança é de $\pm 3 \times 10^{-9}$ kg.

Todas as corridas experimentais no equipamento de DSC foram feitas utilizando-se cadinhos de alumínio herméticos. Nitrogênio gasoso de alta pureza foi utilizado como gás de purga, a uma vazão de $8,3 \times 10^{-7}$ m³/s. A taxa de aquecimento empregada foi de $1,7 \times 10^{-2}$ K/s. Esta taxa de aquecimento foi considerada ideal para os experimentos (ver seção 3.2).

Para evitar o efeito de “memória térmica”¹⁰ nos sistemas e controlar ao máximo os efeitos de polimorfismo que pudessem surgir durante o processo de elaboração das misturas, as amostras analisadas por DSC sofreram um tratamento térmico no próprio equipamento. Este processo consistiu em aquecer a amostra a uma taxa de $8,3 \times 10^{-2}$ K/s até o limite de 15 K acima da temperatura de fusão, no qual a amostra permaneceu por 20 minutos. Após este intervalo de tempo a amostra foi resfriada a uma taxa de $1,6 \times 10^{-2}$ K/s até 25 K abaixo da temperatura de cristalização na qual permaneceu por mais 30 min. Após estes procedimentos procedeu-se à corrida para a coleta dos dados.

¹⁰ Fenômeno que ocorre ao se fundir uma amostra que, mesmo no estado líquido, permanece com as moléculas tendendo a se organizarem de uma forma não-aleatória, procurando permanecer com um arranjo semelhante aquele presente quando estavam no estado sólido.

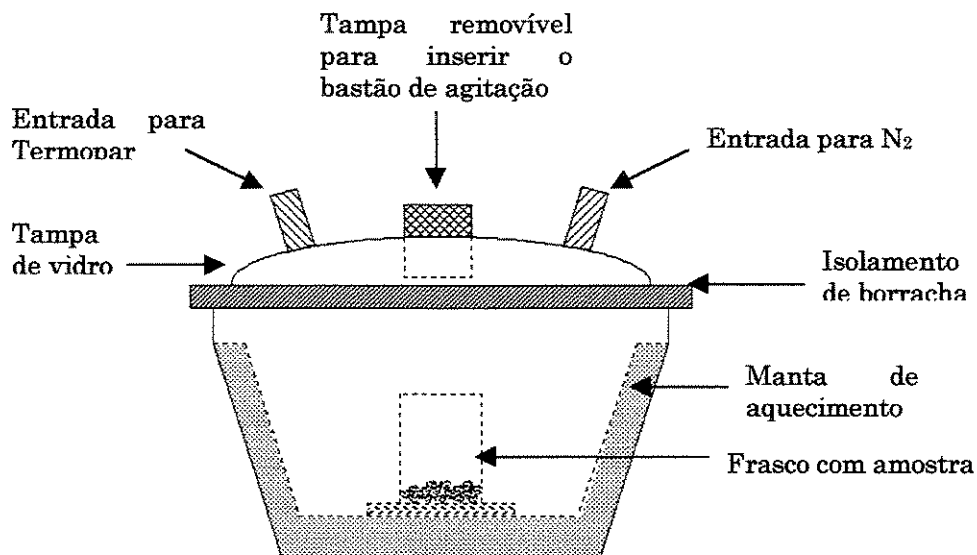


Figura 20 - Esquema do equipamento com atmosfera inerte para preparação das amostras.

3.4 Desvios experimentais

Os desvios experimentais (desvio-padrão) são valores que estão relacionados diretamente com a precisão das medidas. Denomina-se precisão de uma medida, a “concordância entre os vários valores experimentais obtidos, quanto mais próximos entre si estiverem” (LEITE, 1998), ou seja, quanto menor o desvio, mais precisa será a medida. De acordo com BARFORD (1985), deve-se considerar como um equipamento não apenas a aparelhagem propriamente dita, mas sim o conjunto da aparelhagem e seu operador, calculando separadamente, sempre que possível, os desvios inerentes a cada um deles. A precisão das medidas obtidas através da técnica de *DSC* (e, conseqüentemente, seus desvios) não deve ser confundida com a precisão do termopar presente no equipamento ($\pm 0,02$ K). Outros fatores podem influenciar na precisão final obtida (quantidade e características da amostra, posição do cadinho no forno, procedimento experimental do operador, etc). Neste trabalho procurou-se obter uma estimativa dos desvios obtidos durante as medições experimentais através da repetição de corridas empregando índio e alguns sistemas graxos. O índio foi utilizado por ser um material próprio para a

calibração do equipamento e possuir características ideais para se investigar a repetitividade nas medidas. Avaliando os resultados de várias corridas com este material, pode-se assegurar que o procedimento experimental adotado pelo conjunto (aparelhagem + operador) gera desvios considerados aceitáveis. Como os sistemas graxos possuem características distintas do índio, procurou-se testar a repetitividade das medidas para estes sistemas que, certamente, deveriam possuir desvios maiores que os obtidos com o índio. HÖHNE et al. (1996) afirmam que, dependendo do equipamento de DSC empregado, o menor desvio observado nas medidas pode chegar a $\pm 0,02$ K (mesma ordem de grandeza da precisão do termopar empregado). Tal fato só seria possível caso se considerasse que a amostra utilizada (sempre um metal puro) estivesse na mesma posição dentro do cadinho e também o cadinho estivesse na mesma posição dentro do equipamento durante todos os experimentos. Segundo os autores, de uma maneira geral, consideram-se aceitáveis desvios que variam entre 0,1 e 0,8 K.

Para calcular o desvio padrão, σ , das medidas empregou-se a expressão:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (39)$$

com n sendo o número de pontos experimentais, X o valor da medida experimental em cada ponto e \bar{X} a média das medidas experimentais.

Para o índio foram feitas 6 medidas experimentais. Foram escolhidos três sistemas graxos para se fazer a avaliação dos desvios nos sistemas de interesse. Em cada sistema foram escolhidos dois pontos dos diagramas de fases: um ponto no meio do diagrama e outro em uma das extremidades. Esse procedimento foi adotado para avaliar o sinal em dois casos distintos. Quando se analisa uma amostra que está localizada em um dos extremos do diagrama

de fases, o sinal gerado no *DSC* para o componente mais diluído, torna-se menos perceptível (as vezes não detectável) e com um espalhamento na curva bem maior que o do componente presente em maior quantidade. Assim, existe um maior grau de incerteza na determinação do pico do componente que está em menor proporção na mistura (Figura 21). Em regiões mais centrais do diagrama, as curvas estão bem definidas, o que possibilita uma melhor determinação dos picos e, por conseguinte, uma maior precisão. Em virtude desta maior ou menor definição dos picos, os desvios nas medidas tornam-se maiores, quando o pico analisado está relacionado com a fusão do composto presente em menor proporção na mistura, e menores quando os picos pertencem a substância presente em maior proporção. O mesmo raciocínio se aplica quando há uma sobreposição de picos, mesmo quando as amostras se encontram em regiões centrais do diagrama de fases. Neste caso, a determinação do menor pico sobreposto torna-se tão incerta quanto a dos picos dos compostos “diluídos” (Figura 22). A Tabela 2 mostra os desvios observados nos experimentos. Tomou-se uma média dos desvios observados nos picos de cada um dos sistemas graxos analisados, distinguindo os picos bem definidos daqueles que possuíam uma menor definição. Como pode ser visto, os desvios para picos bem definidos se aproximam bastante dos desvios obtidos com o índio puro, o que pode ser considerado uma medida bastante razoável e dentro de limites aceitáveis. Dentre as nove medidas empregadas na análise dos picos definidos, seis ficaram com desvios abaixo de 0,06 K, atestando a boa repetitividade das análises. Muito embora os desvios dos picos pouco definidos tenham ficado bem acima dos observados com os picos bem definidos, cerca de três vezes mais, ainda assim estão dentro dos limites esperados. Dessa forma, pode-se afirmar que as medidas efetuadas no equipamento estão dentro dos desvios aceitáveis na aplicação da técnica. Os dados utilizados na estimativa dos desvios podem ser vistos no Apêndice A.

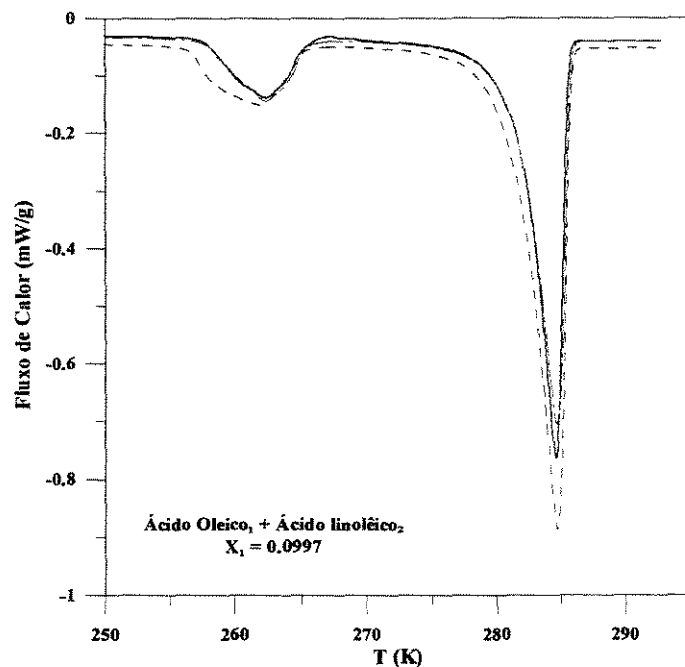


Figura 21 - Curvas térmicas diferenciais de três amostras em uma região de extremo do diagrama de fases. — Corrida 1 ($m = 7,139 \times 10^{-6}$ kg); - - - Corrida 2 ($m = 8,551 \times 10^{-6}$ kg); - · - Corrida 3 ($m = 7,961 \times 10^{-6}$ kg).

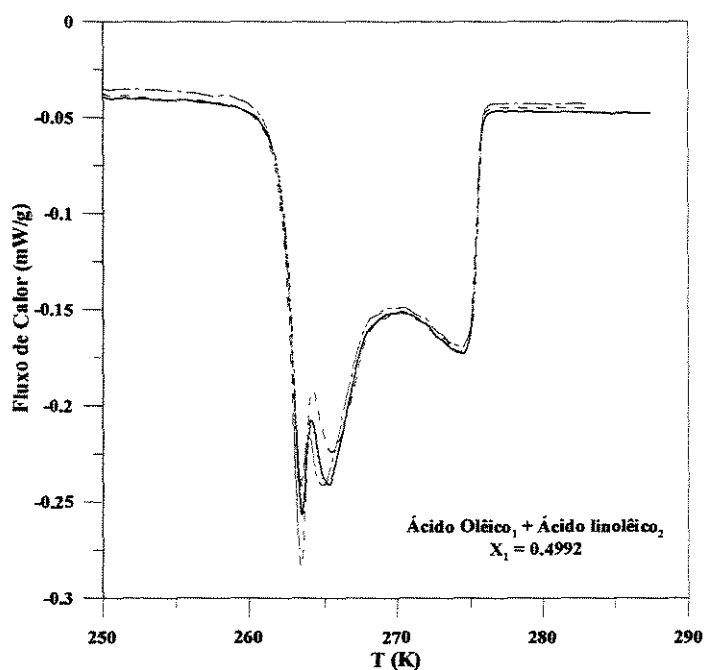


Figura 22 - Curvas térmicas diferenciais de três amostras em uma região central do diagrama de fases com sobreposição de picos. — Corrida 1 ($m = 6,634 \times 10^{-6}$ kg); - - - Corrida 2 ($m = 6,330 \times 10^{-6}$ kg); - · - Corrida 3 ($m = 7,789 \times 10^{-6}$ kg).

Tabela 2 - Desvios experimentais observados nas medidas de temperatura do DSC

Substância ou Tipo de pico	Desvio padrão médio (K)	Desvio máximo observado (K)
Índio	0,06	0,07
Pico bem definido	0,07	0,14
Pico pouco definido/sobreposto	0,24	0,30

3.5 Determinação do diagrama de fases e interpretação das curvas térmicas diferenciais

Para a determinação dos diagramas de fases, relaciona-se cada pico obtido em uma curva térmica diferencial como uma transição de fases ocorrida no sistema. A Figura 23 mostra um exemplo da relação entre as curvas do DSC e o diagrama de fases obtido para o sistema tricaprilina + ácido mirístico¹¹. O primeiro pico do lado esquerdo da curva térmica diferencial representa a temperatura de fusão do ponto eutético e o segundo pico representa a fusão total da amostra. Em função da grande diferença de pontos de fusão entre os dois componentes do sistema, a concentração do ponto eutético se aproxima muito da temperatura de fusão da tricaprilina pura, por isso os picos do eutético (pico à esquerda para $X_1 < 1,0$), apresentam uma temperatura T_p muito próxima daquela observada para a fusão da tricaprilina pura (pico para $X_1 = 1,0$). À medida que o teor de caprilina no sistema aumenta, o tamanho do pico eutético também aumenta, enquanto o pico referente à fusão completa da amostra diminui. Nas curvas apresentadas na Figura 23, os picos referentes à fusão completa da amostra tornam-se difíceis de visualizar para valores de $X_1 >$

¹¹ Adotou-se como critério para a confecção de todos os diagramas de sistemas graxos que o composto 1 representa aquele de menor temperatura de fusão, de forma similar ao critério usual de diagramas líquido-vapor com base no composto de menor temperatura de ebulição.

0,70, devido à resolução empregada no gráfico. Na verdade, a detecção da presença do pico é feita automaticamente pelo programa do equipamento TA2920, como discutido anteriormente, sendo necessário que o operador apenas estabeleça a faixa de temperatura em que o programa deve verificar a presença ou não de um pico na curva térmica diferencial. Com a escolha de uma taxa ideal de aquecimento, onde os ruídos na linha base possam ser minimizados, o equipamento consegue detectar picos pequenos que representam transições com pouca variação entálpica. Naturalmente, os desvios observados nestas condições são maiores mas continuam dentro dos limites aceitáveis.

Uma grande vantagem do uso da *DSC* em relação às técnicas visuais está na capacidade de determinar transições de fases sólido-sólido que não podem ser observadas de maneira tão precisa através daquelas técnicas. A triestearina pura pode ser utilizada para exemplificar o exposto acima. Quando resfriada sob condições estabelecidas, a triestearina cristaliza-se inicialmente na forma menos estável α . Após a cristalização, aquecendo a amostra a uma taxa lenta, a forma α funde-se e, rapidamente, recristaliza-se na forma mais estável β (BUNJES et al., 1996; SINGH et al., 1999). A temperatura desta transição, pode ser bem definida através de uma curva térmica diferencial de *DSC*, como mostrado na Figura 24. Essas transições sólido-sólido (polimorfismo) podem ser detectadas apenas quando se fornecem as condições ideais para a formação das fases cristalinas desejadas. A triestearina, quando submetida a taxas de resfriamento muito lentas, pode cristalizar-se diretamente na forma mais estável ou, quando armazenada por muito tempo, pode recristalizar-se na forma β . Um procedimento mais rápido pode ser empregado caso se deseje estudar o equilíbrio na presença da forma mais estável β . Resfria-se a amostra logo após a fusão da forma α e recristalização da forma β . Um experimento feito após este tratamento térmico mostrou que a forma α não mais apareceu na curva térmica diferencial (linha tracejada na Figura 24).

específica. As condições propostas foram estabelecidas para melhorar a resolução dos picos das curvas térmicas diferenciais (resfriamento a uma taxa constante de $8,3 \times 10^{-2}$ K/s e aquecimento a uma taxa constante de $1,7 \times 10^{-2}$ K/s - tópico 3.3). No entanto, sob estas condições, a maioria dos sistemas parece ter cristalizado nas formas mais estáveis ou, durante o aquecimento, as formas cristalinas menos estáveis se recristalizavam na forma mais estável, β . Em alguns sistemas detectou-se a transição de fases no estado sólido. O experimento de calorimetria não fornece condições para obter a caracterização da forma polimórfica detectada. Outras técnicas, como a difração de raio X, podem ser empregadas para fornecer a informação sobre qual das formas polimórficas está presente no momento do experimento. Alguns equipamentos de *DSC* já fazem análises simultâneas de difração de raio X, fornecendo maiores detalhes sobre as transições ocorridos no sistemas durante o aquecimento da amostra (ARII et al., 1999). Além das transições polimórficas, a técnica de *DSC* pode detectar a presença de compostos formados na fase sólida, característico dos diagramas que apresentam pontos congruentes ou incongruentes (peritéticos), e também revelar os limites das regiões onde a fase sólida possui miscibilidade parcial dos seus componentes.

Outra grande vantagem no uso da técnica de *DSC* na elaboração dos diagramas de fases pode ser atribuída ao uso de quantidades mínimas de amostras, de 2×10^{-6} a $1,4 \times 10^{-5}$ kg, empregadas nas corridas experimentais. Isto pode ser um ponto determinante quando se trabalha com compostos de alto valor agregado, como é o caso dos triglicerídeos utilizados neste trabalho.

3.6 Comparação com os dados da literatura

Como discutido no início deste capítulo, na escolha dos sistemas para comparação foi determinado que os mesmos deveriam possuir características semelhantes aos sistemas estudados neste trabalho de maneira a obter uma análise mais realista dos resultados. Optou-se por escolher sistemas graxos

determinados com técnicas diferentes de análise. Entretanto, pouquíssimos dados puderam ser encontrados na literatura. A grande parte dos sistemas estudados recentemente utilizam a própria técnica de *DSC* na obtenção dos diagramas, o que inviabilizaria a idéia inicial de comparar a técnica aqui apresentada com as tradicionalmente empregadas. Dois sistemas encontrados na literatura foram escolhidos para a comparação: ácido cáprico + ácido láurico e ácido mirístico + ácido palmítico. Os dados são relativamente antigos (MÜLLER e STAGE, 1961), mas possuem uma curva bem definida que permite uma boa comparação com a técnica de *DSC*. Os dados apresentados por MÜLLER e STAGE (1961) foram obtidos através do método estático/sintético/politérmico, utilizando a observação visual como forma de detecção. Neste tipo de método só é possível a determinação da curva de equilíbrio sólido-líquido. Para efeito de comparação com estes dados, apenas a região de equilíbrio sólido-líquido detectada pelo *DSC* será representada.

Como pode ser visto através das Figuras 25 e 26, os dados obtidos no presente trabalho são muito próximos daqueles determinados por MÜLLER e STAGE (1961), distanciando-se um pouco mais dos resultados publicados por GRONTAL e ROGERS (citados em MÜLLER e STAGE, 1961). Este comportamento mostra um bom resultado qualitativo dos dados obtidos através da técnica de *DSC*. Para se ter uma análise quantitativa é necessário comparar a temperatura de fusão dos dados experimentais obtidos com a temperatura de fusão dos dados da literatura, sempre na mesma composição. Assim, optou-se por interpolar os pontos experimentais através de um ajuste spline modificado, segundo procedimento proposto por NUNHEZ et al., 1993 (Figuras 27 e 28). O resultado da comparação entre as temperaturas de fusão em cada ponto está indicado nas Figuras 29 e 30. As barras verticais em cada ponto do gráfico representam o desvio médio encontrado na técnica de *DSC* ($\pm 0,24$ K). As diferenças médias entre as temperaturas de fusão, vistas na Tabela 3 encontram-se dentro de limites razoáveis, tendo em vista a soma dos desvios provenientes do ajuste spline e do desvio experimental nos sistemas de

MÜLLER e STAGE (1961) ($\pm 0,2$ K). As maiores diferenças foram observadas justamente nas regiões dos pontos peritético e eutético. O comportamento destas regiões nos diagramas obtidos neste trabalho acompanha o comportamento dos diagramas da literatura, indicando a boa capacidade da técnica para a descrição destas regiões nos sistemas. Entretanto, estes são os trechos onde ocorrem as maiores sobreposições nos picos das curvas térmicas diferenciais, sujeitas aos maiores desvios experimentais. Além disso, a técnica spline não fornece um bom ajuste da curva nestas regiões. A soma destes fatores propiciaram os maiores valores encontrados nas diferenças de temperatura de fusão nesta região.

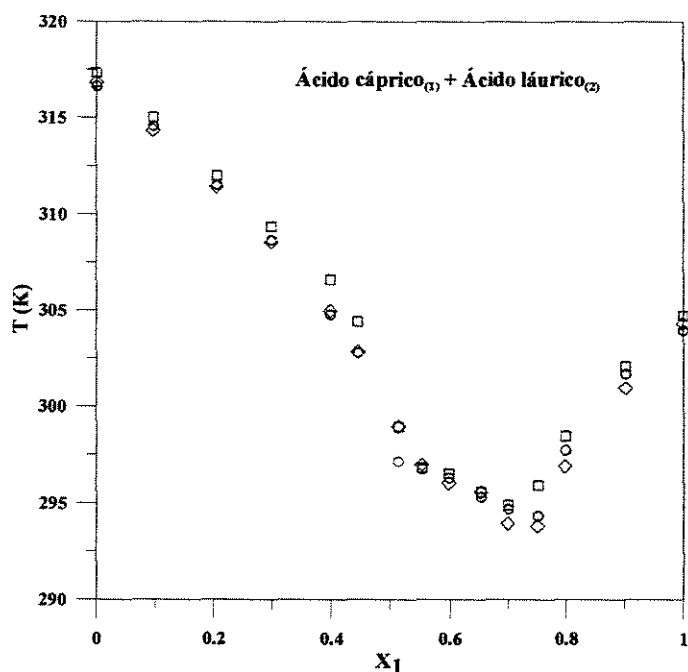


Figura 25 - Comparação com os resultados da literatura para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. Temperaturas de fusão: ○ Este trabalho; □ GRONTAL e ROGERS em MÜLLER e STAGE, 1961; ◇ MÜLLER e STAGE, 1961.

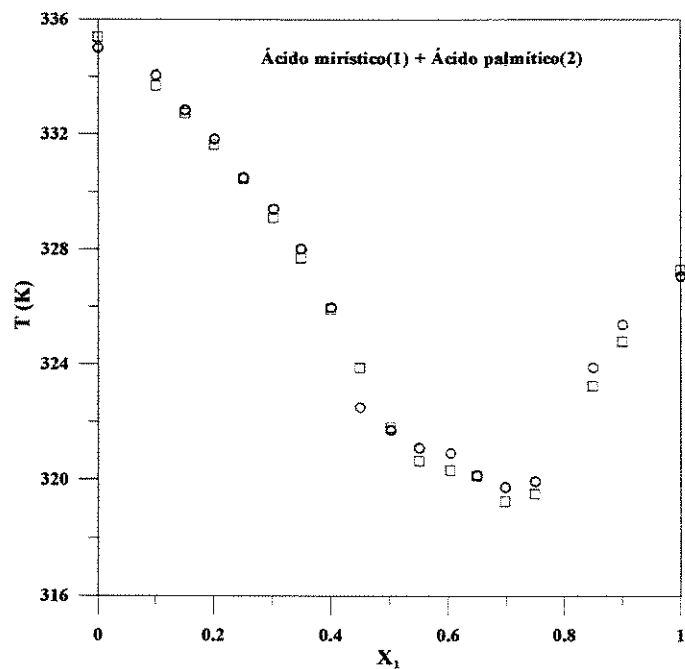


Figura 26 - Comparação com os resultados da literatura para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico. Temperaturas de fusão: ○ Este trabalho; □ MÜLLER e STAGE, 1961.

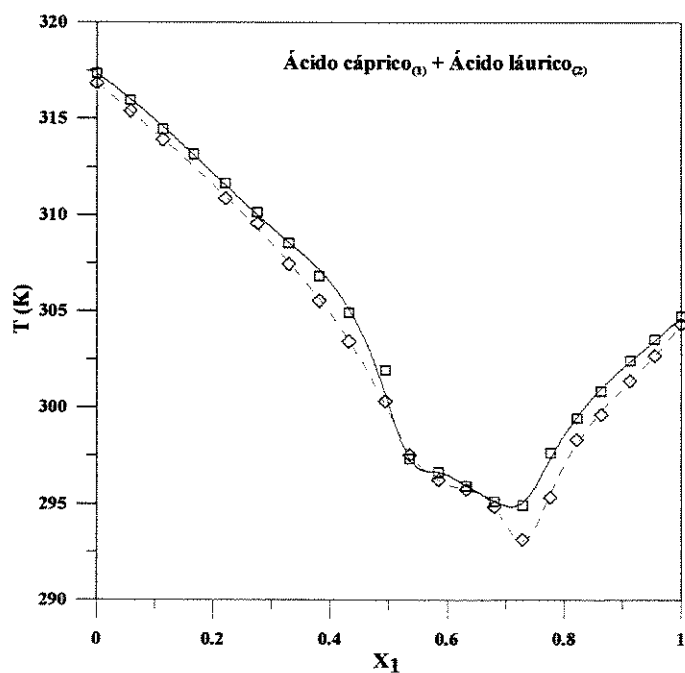


Figura 27 - Ajuste spline para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. - - - - MÜLLER e STAGE, 1961; — GRONTAL e ROGERS em MÜLLER e STAGE, 1961.

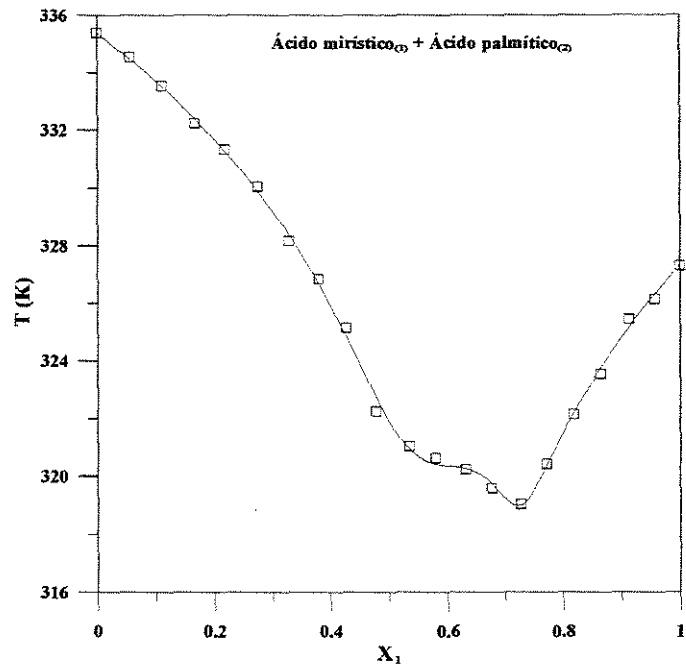


Figura 28 - Ajuste spline para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico. — MÜLLER e STAGE, 1961.

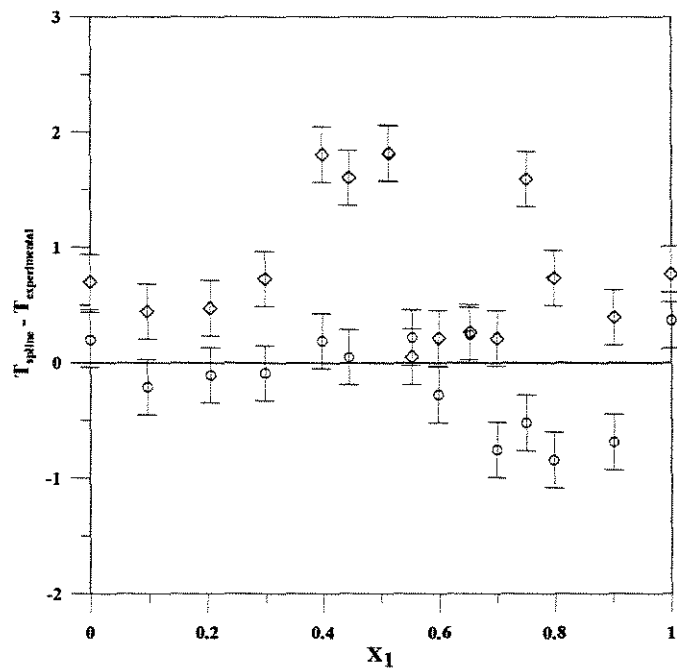


Figura 29 - Desvios entre os dados experimentais e os dados interpolados para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. ○ MÜLLER e STAGE, 1961; ◇ GRONTAL e ROGERS em MÜLLER e STAGE, 1961

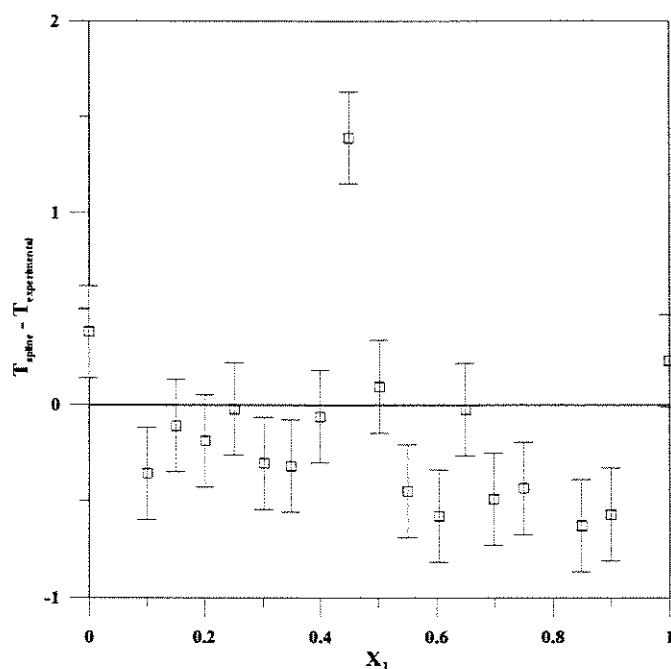


Figura 30 - Desvios entre os dados experimentais e os dados interpolados para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico.
 □ MÜLLER e STAGE, 1961.

Tabela 3 - Desvios observados entre as temperaturas de fusão dos pontos experimentais deste trabalho e dos pontos encontrados na literatura

Sistema	Desvio médio (K)	Desvio máximo (K)
Ácido Cáprico + Ácido Láurico (MÜLLER e STAGE, 1961)	0,44	1,83
Ácido Cáprico + Ácido Láurico (GRONTAL e ROGERS, 1961)	0,79	1,82
Ácido Mirístico + Ácido Palmítico (MÜLLER e STAGE, 1961)	0,37	1,39

3.7 Considerações finais e conclusões

A Calorimetria exploratória diferencial mostrou ser uma técnica rápida (em relação a outras metodologias), precisa e confiável para a elaboração dos diagramas de equilíbrio sólido-líquido. Comparada à outras técnicas, o uso do *DSC* oferece grandes vantagens destacando-se: emprego de quantidades reduzidas de amostra, determinação de transições sólido-sólido e de pontos eutéticos e peritéticos, rapidez na análise. Entretanto, deve-se ter extremo cuidado durante o processo de calibração e determinação das condições operacionais (taxa de aquecimento, quantidade de amostra, padronização dos procedimentos experimentais) para que os resultados encontrados possam ser considerados de qualidade. Tais fatores influenciam consideravelmente a forma das curvas térmicas diferenciais. Para os sistemas graxos, a melhor condição operacional determinada fazia o uso de uma taxa de aquecimento de $1,7 \times 10^{-2}$ K/s, empregando uma quantidade de amostra entre 4 e 8 mg. Foi constatado que a temperatura característica de cada evento térmico seria melhor representada pelo extremo dos picos presentes nas curvas térmicas diferenciais

Os desvios experimentais obtidos na análise foram determinados empregando o índio metálico puro e alguns sistemas graxos. Todos os resultados encontrados ficaram dentro dos limites considerados satisfatórios para a técnica.

A comparação de diagramas de fases de sistemas graxos feitos através da técnica de *DSC* mostraram uma boa concordância, qualitativa e quantitativa, com os dados da literatura obtidos através de outras técnicas, indicando a boa qualidade da metodologia empregada.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na determinação dos diagramas de equilíbrio através da técnica de *DSC*. No tópico 4.1 será feita uma avaliação da metodologia experimental proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) para a obtenção de diagramas de fases partindo de poucas medidas calorimétricas. A seguir, serão apresentados os diagramas de fases obtidos experimentalmente para os sistemas graxos, bem como o trabalho de modelagem e predição dos dados, empregando a abordagem tradicional e a proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a representação de peritéticos (tópico 4.2)

4.1 Avaliação do método de COUTINHO, RUFFIER-MERAY

Como já discutido no item 2.8, a metodologia proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) representa a possibilidade de se obter um número expressivo de dados de equilíbrio sólido-líquido a partir de um número pequeno de corridas de *DSC*, sendo necessário para isso um tratamento cuidadoso das informações de fluxo de calor fornecidas pelo equipamento neste número restrito de corridas experimentais. Dada a possibilidade de reduzir o número de corridas experimentais empregando-se tal metodologia, o que por outro lado viabilizaria a determinação do equilíbrio de fases para um maior variedade de sistemas graxos, tomou-se a decisão, logo no início do trabalho experimental, de realizar uma avaliação, o mais criteriosa possível, do procedimento sugerido por aqueles autores.

Antes de avaliar o método proposto por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998), procurou-se reproduzir os resultados obtidos pelos autores para o sistema nonadecano + etilbenzeno, de maneira a validar o programa

computacional desenvolvido na aplicação do método. Apesar dos autores não fornecerem o valor da massa total da amostra, fez-se uma estimativa da mesma e, utilizando-se os dados de entalpias fornecidos no artigo, conseguiu-se gerar o diagrama de fases mostrado na Figura 31. O resultado encontrado está de acordo com o observado no trabalho dos autores.

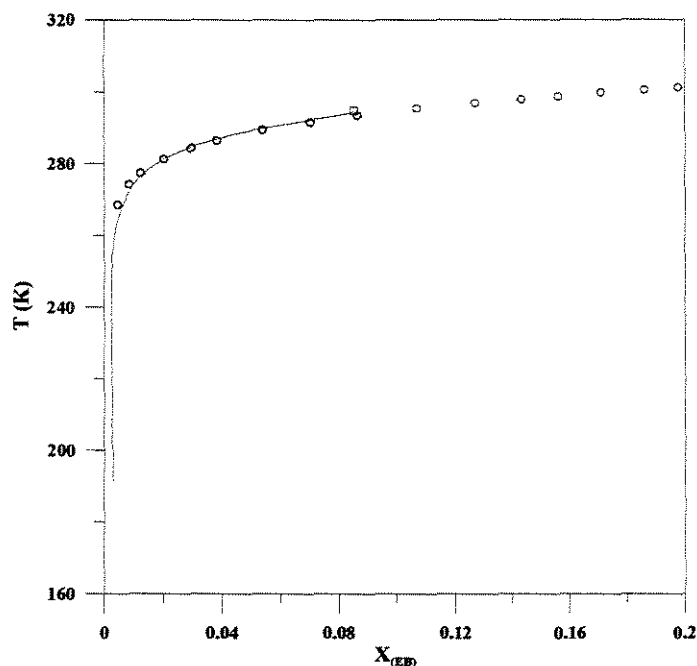


Figura 31 – Diagrama de fases para o sistema nonadecano + etilbenzeno. ○ C22/EB - experimental (GHOGOMU et al., 1989); □ Experimental (COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1998); — Calculado.

Para esta avaliação do método foram selecionados dois sistemas binários. O primeiro sistema a ser analisado foi a mistura de ácido mirístico e ácido palmítico. O diagrama de fases para este sistema já havia sido obtido experimentalmente (MÜLLER e STAGE, 1961). Entretanto, todo o diagrama foi novamente obtido experimentalmente para que se pudesse comparar a predição proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) com os dados colhidos no próprio equipamento. COUTINHO E RUFFIER-MERAY (1998) propõem a determinação de grande parte do diagrama a partir de uma única medida experimental. A técnica indica a possibilidade de calcular o diagrama

do ponto experimental empregado na análise até o limite do ponto eutético ou peritético. Não se pode calcular o comportamento do sistema na região entre a composição do eutético/peritético e o extremo do diagrama oposto ao da composição da amostra selecionada. Dessa forma, considerou-se inicialmente que a melhor possibilidade era trabalhar com 2 composições diferentes, uma próxima à região diluída, que permitiria descrever quase todo o lado à esquerda do diagrama até o ponto eutético/peritético, e outra próxima à região concentrada, que permitiria descrever quase todo o lado à direita do diagrama também até o ponto eutético. Mas, infelizmente, nestas duas regiões próximas aos limites do diagrama, as curvas térmicas diferenciais costumam exibir um comportamento próximo ao de um composto puro, com o pico relacionado à fusão no ponto eutético sendo muito pequeno e com precisão insuficiente para o desenvolvimento adequado do método. A Figura 32 mostra o comportamento do sinal obtido pelo equipamento de *DSC* à medida que a concentração da amostra se distancia do ponto eutético¹². O tratamento matemático adotado emprega dados sobre a variação na entalpia com a temperatura (Figura 33), inclusive no ponto eutético (valor de H^b na Equação (25)). No caso deste pico ser bastante pequeno não se pode determinar o valor de H^b com precisão. Dessa maneira, deve-se adotar um critério para escolha da composição da amostra que satisfaça dois aspectos: a composição deve ser próxima o suficiente do extremo para cobrir a maior parte do diagrama e distante o bastante do mesmo extremo, de maneira que se consiga obter um pico razoável para o ponto eutético.

¹² Esta figura representa o comportamento da curva térmica diferencial para um sistema em que ocorrem apenas duas transições (fusão do eutético e do peritético) e foi referenciada apenas para ilustrar o comportamento do sinal em várias regiões do diagrama. Para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico, mais de duas transições foram observadas, gerando mais picos distintos.

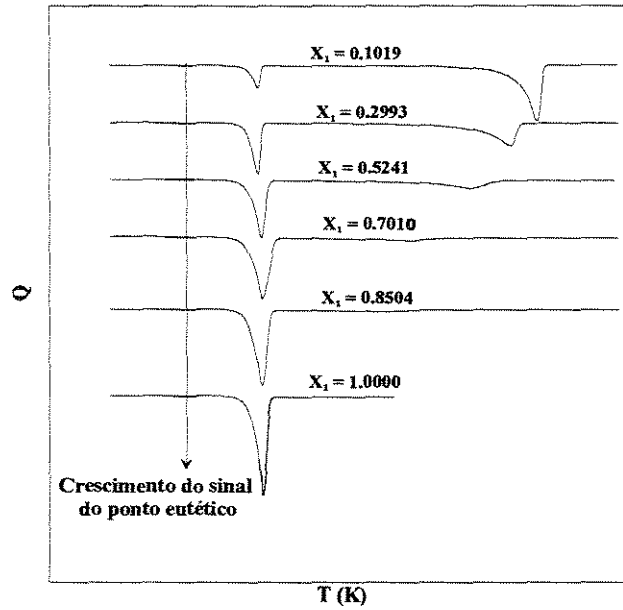


Figura 32 – Curva térmica diferencial mostrando a variação do sinal do ponto eutético com a composição.

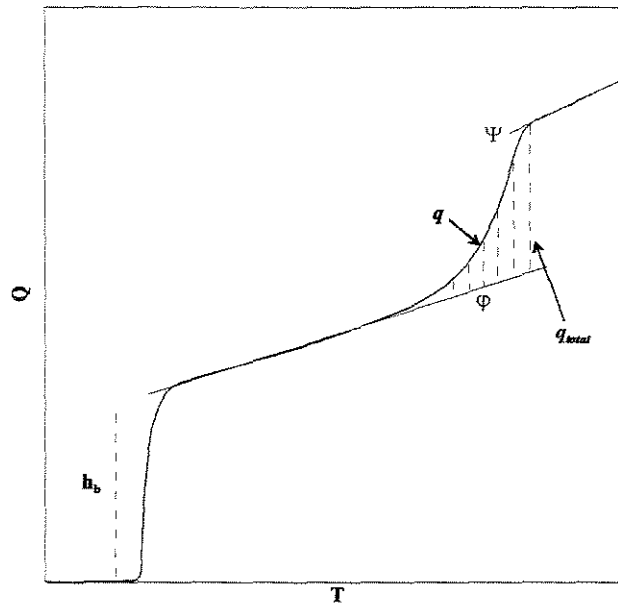


Figura 33 – Descrição da aplicação do procedimento gráfico para o cálculo da fração líquida empregando a curva da variação de entalpia com a temperatura.

Uma outra dificuldade foi constatada ao se analisar as curvas de entalpia para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico, indicando um comportamento que não tornaria possível a aplicação da metodologia. Como mostrado na seção 2.8., o cálculo da fração de líquido está baseado na relação entre o calor total e o calor medido em cada ponto da curva de entalpia, calculados sobre a região entre as retas φ e Ψ (Figura 33). Para a implementação do modelo, é necessário que as retas φ e Ψ estejam bem definidas, de maneira a fornecer uma região delimitada em que se possa calcular precisamente a relação q/q_{total} .

Para o sistema composto pelo ácidos mirístico + palmítico não existe uma boa definição da região delimitada pelas retas φ e Ψ , pois a reta φ não pode ser definida precisamente, como se pode observar pela linha pontilhada vermelha referente à variação de entalpia apresentada na Figura 34. O sistema é formado por dois componentes que apresentam uma diferença entre a temperatura de fusão dos compostos puros e a temperatura do eutético inferior a 20 K. Neste intervalo, os picos nas curvas térmicas diferenciais são parcialmente sobrepostos, distorcendo a curva de entalpia. Constatou-se que, para que a técnica funcione satisfatoriamente, os picos nas curvas térmicas diferenciais, correspondentes aos pontos eutético e fusão total da amostra, devem estar bem separados e definidos. Nos compostos orgânicos essa resolução parece ser obtida quando a diferença de temperatura entre estes pontos for da ordem de 70 K. Nos trabalhos mencionados os autores (COUTINHO et al., 1997; COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1998) sempre empregaram sistemas com diferença em torno de 80 K entre os pontos citados. Esta é uma restrição da técnica que limita, em muitos casos, a aplicação para sistemas contendo ácidos graxos e triglicerídeos. Deve-se observar que tanto esta última restrição, como a já mencionada no parágrafo anterior, não foram objeto de análise nos artigos daqueles autores, de forma que sem uma avaliação

mais criteriosa não era possível concluir, exclusivamente da leitura dos artigos, as limitações da metodologia sugerida.

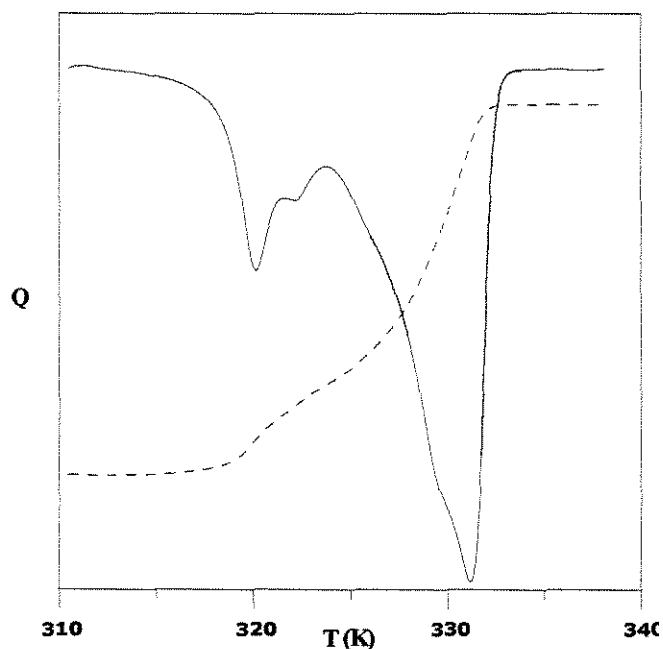


Figura 34 – Curva térmica diferencial e curva da variação de entalpia com a temperatura para o sistema ácido mirístico₁ + ácido palmítico₂ ($X_1 = 0,2027$). — Curva térmica diferencial do DSC; - - - - Integral da curva térmica diferencial

Para continuar a avaliação da metodologia sugerida por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) foi escolhido um outro sistema formado pela mistura tricaprilina e ácido mirístico, o qual possui diferença entre as temperaturas de fusão próxima a 70 K. Um diagrama de fases experimental foi também totalmente obtido para este sistema. A grande diferença entre as temperaturas de fusão dos dois compostos gerou picos bem separados na curva térmica diferencial, tornando possível o desenvolvimento da metodologia. A Figura 35 mostra o resultado obtido. A curva gerada empregando-se exclusivamente o primeiro ponto experimental para a mistura binária (referente ao valor de concentração $X_1 = 0,1019$) prediz de maneira satisfatória apenas determinada

região do gráfico, até valores de $X_1 < 0,5$. Além deste ponto, os desvios são bastante elevados.

Analisando os resultados apresentados pelos próprios autores, constata-se que o método foi testado para extrapolar dados somente em pequenas regiões do diagrama (vide Figura 31), com variação de concentração restrita a uma faixa de 0,10, mas tal limitação também não é explicitamente mencionada pelos autores. A fonte desta limitação pode estar relacionada com diferentes aspectos do procedimento de extrapolação e mesmo do procedimento experimental. É possível, por exemplo, que os próprios erros experimentais na corrida do *DSC* realizada para a primeira composição sejam amplificados à medida que a curva extrapolada se afaste do ponto original. Outra fonte possível seria a própria forma da curva de entalpia utilizada para o cálculo da fração líquida e da entalpia de fusão no ponto eutético. Os autores sugerem um procedimento iterativo para subtrair o calor necessário ao aquecimento do calor total gerado no equipamento de *DSC*. Entretanto, nenhuma abordagem é sugerida para diminuir o efeito de inércia térmica do próprio equipamento. Esse efeito promove a distorção do pico da curva térmica diferencial, retardando o retorno do pico para a linha base e, conseqüentemente, deixando-o mais espalhado. Esse espalhamento do pico afeta diretamente a forma da curva de variação da entalpia com a temperatura. A região final da curva acaba tornando-se maior do que realmente deveria ser. O aumento na curva utilizada para calcular a entalpia de fusão do ponto eutético H^b acaba distorcendo os valores reais empregados no cálculo da fração líquida. Um tratamento matemático imposto sobre a curva térmica diferencial obtida pelo equipamento de *DSC*, procurando minimizar estes efeitos, poderá melhorar e ampliar a faixa de predição do diagrama de fases seguindo o modelo proposto, a exemplo da metodologia aplicada por MATSUOKA e OZAWA (1989a) e HUANG e CHEN (2000).

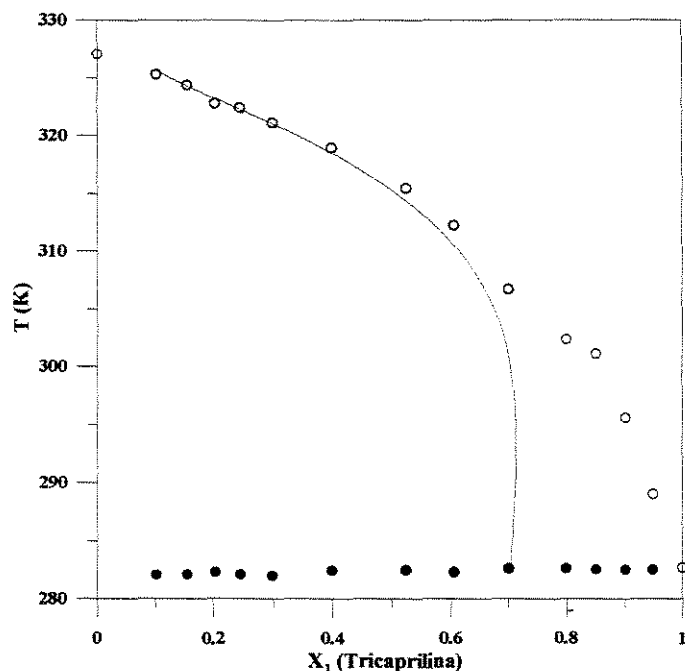


Figura 35 – Diagrama de fases para o sistema tricaprilina + ácido mirístico. ○ Temperatura de fusão total; ● Temperatura de fusão do eutético; — Calculado ($X_1 = 0, 10, 19$)

4.2 Diagramas de fases para sistemas graxos: resultados experimentais, modelagem e predição

Determinou-se diagramas de fases para diversas misturas binárias de compostos graxos e para alguns sistemas multicomponentes, sendo que estes últimos em geral apresentavam uma fase líquida com forte caráter multicomponente. A definição das misturas que seriam investigadas foi realizada com a intenção de estudar o efeito do tipo e tamanho da cadeia carbônica, se ácido graxo ou triglicerídeo, apresentando cadeia mais longa ou mais curta, e também o efeito da presença e do número de insaturações. Do ponto de vista do comportamento dos sistemas, estes fatores podem ser relevantes na definição do nível de desvio da idealidade na fase líquida, assim como na definição do comportamento da fase sólida, provocando, por exemplo, somente a presença de eutéticos ou então a presença também de pontos peritéticos. No que se refere ao tratamento termodinâmico empregando

métodos de contribuição de grupos, o efeito de tais fatores na não-idealidade da fase líquida permitirá avaliar a influência dos parâmetros do modelo sobre sua capacidade de prever corretamente ou não o comportamento observado.

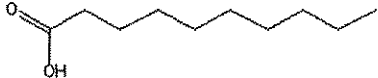
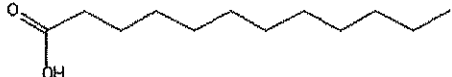

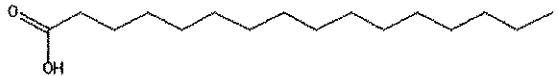
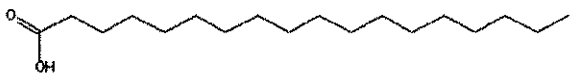
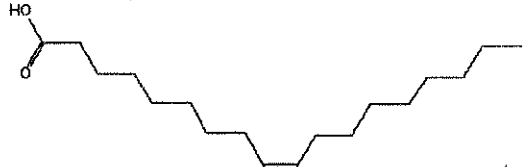
Na seleção dos sistemas procurou-se também utilizar ácidos graxos e triglicerídeos de ocorrência mais freqüente. Os sistemas investigados serão apresentados nos próximos itens de acordo com uma divisão baseada nos tipos de compostos envolvidos; por exemplo, sistemas com ácidos graxos saturados e triglicerídeos ou sistemas mistos ácido graxo + triglicerídeo. Os ácidos graxos utilizados foram os ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico e elaídico e os triglicerídeos, tricaprilina, triestearina, tripalmitina, trioleína e trilinolenina. Na Tabela 4 são listados todos os compostos graxos utilizados neste trabalho, assim como seus pontos de fusão e as respectivas entalpias. Como pode ser verificado, os pontos de fusão medidos neste trabalho aproximam-se, em geral, muito dos valores já disponíveis na literatura, com exceção dos resultados obtidos para ácido linoléico, tricaprilina e trilinolenina. No caso em particular do ácido linoléico é provável que o valor encontrado na literatura esteja errado, já que é de se esperar que sua temperatura de fusão seja inferior à observada para o ácido oléico.

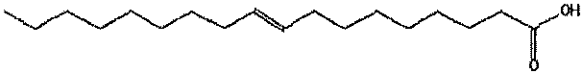
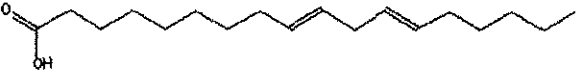
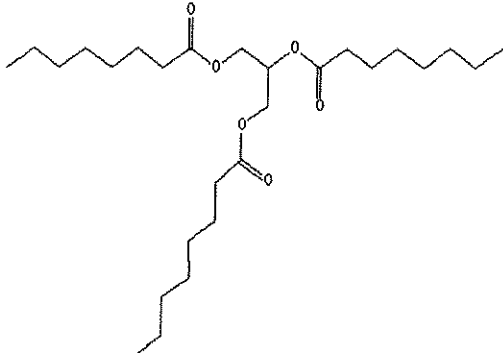
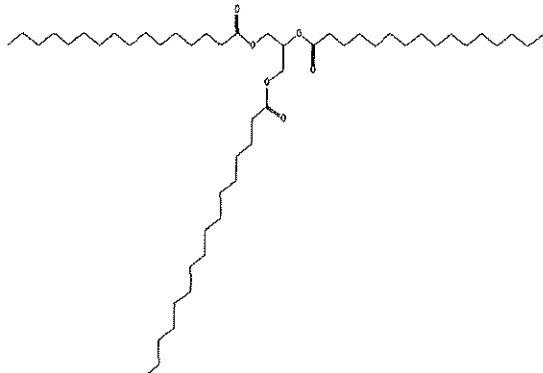
A discussão dos resultados experimentais será realizada conjuntamente com a discussão dos resultados da modelagem e predição. No caso do modelo Margules um parâmetro de interação específico foi ajustado para cada mistura binária considerada e os valores de parâmetros obtidos são apresentados após a discussão de todos os sistemas binários. No caso do método *UNIFAC* empregaram-se bancos de dados de parâmetros disponíveis na literatura, de forma que o cálculo com este modelo se constituiu em um método completamente preditivo. Utilizaram-se dois bancos de parâmetros de interação diferentes para este modelo. O primeiro conjunto de parâmetros foi aquele reportado em MAGNUSSEN et al. (1981). Estes parâmetros foram

obtidos por aqueles autores via ajuste do modelo a um enorme banco de dados de equilíbrio de sistemas químicos tradicionais em equilíbrio líquido-líquido. Tais sistemas contém uma variedade de classes de compostos, como hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, mas em geral não contém ou são extremamente pouco representativos no que se refere a compostos comuns na área de alimentos. Há outros bancos de parâmetros para o modelo *UNIFAC*, padecendo em geral do mesmo problema quanto à falta de representatividade para substâncias freqüentes na indústria de alimentos, mas que foram determinados com base em outros tipos de dados de equilíbrio. Por exemplo, o banco de parâmetros publicados por HANSEN et al. (1991) baseia-se principalmente em dados de equilíbrio líquido-vapor.

Se os modelos hoje disponíveis para captar a não idealidade da fase líquida e para calcular os correspondentes coeficientes de atividade descrevessem de forma bastante correta o comportamento desta fase, os valores obtidos para os parâmetros de interação deveriam ser pouco sensíveis aos tipos de dados de equilíbrio utilizados, já que nos diferentes tipos de equilíbrio tais modelos estariam sempre representando corretamente os desvios da fase líquida. No entanto, mesmos modelos mais sofisticados e embasados do ponto de vista teórico, como o *UNIFAC*, ainda são descrições relativamente simples e com muita aproximação empírica do comportamento da fase líquida, o que aumenta a sensibilidade dos parâmetros de interação ao conjunto e tipo de dados utilizados na sua determinação.

Tabela 4 - Compostos graxos utilizados neste trabalho e suas propriedades.

Composto	Fórmula	Peso Mol.	$T_{i, fus}^1(K)$	$\Delta H_{i, fus}$ (kcal/mol)	Estrutura Química
Ácido cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	172.26	(303.98) 304.55	6.690 ²	
Ácido láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	200.32	(316.65) 316.98	8.760 ²	
Ácido mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	228.37	(327.07) 327.	10.8 ²	
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	(335.02) 335.7	13.10 ²	
Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	(342.25) 342.5	14.63 ²	
Ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	(286.59) 286.5	9.46	

Ácido elaídico	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	(316.97) 317.55	9.32 ³	
Ácido linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	280.45	(267.83) 303.	11.40 ⁴	
Tricaprilina	$C_{27}H_{50}O_6$	470.68	(282.75) 304.75	22.69 ⁵	
Tripalmitina	$C_{51}H_{98}O_6$	807.32	(338.79) 338.9	42.870 ²	

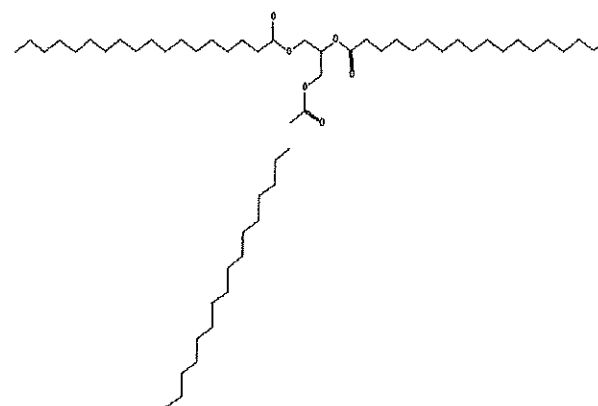
Triestearina

$C_{57}H_{110}O_6$

891.48

(345.27)
345.7

48.580³



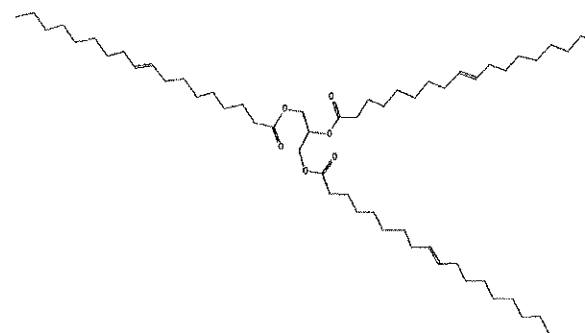
Trioleína

$C_{57}H_{104}O_6$

885.43

(278.43)
277.95

23.885⁵



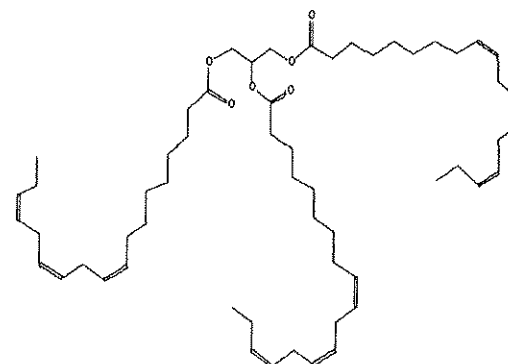
Trilinolenina

$C_{57}H_{92}O_6$

873.34

(251.10)
261.02

20.063⁵



¹As temperaturas de fusão indicadas entre parênteses são aquelas obtidas neste trabalho e empregadas na modelagem termodinâmica. As temperaturas que **não estão** entre parênteses foram obtidas das mesmas referências especificadas para as respectivas entalpias de fusão;²DOMALSKI e HEARING, 1996; ³Biology Bulletin,1995; ⁴JALAL et al., 1982; ⁵WESDORP, 1990

Tendo isto em consideração, os dois conjuntos de parâmetros mencionados anteriormente foram utilizados em todo o trabalho de predição com o modelo *UNIFAC*, de forma a permitir uma avaliação sobre qual destes bancos melhor se adequa aos dados de equilíbrio sólido-líquido determinados no presente projeto. Em diversos dos sistemas estudados, os dois bancos de parâmetros forneceram resultados com diferenças muito pequenas entre si, mas em alguns casos estas diferenças tornaram-se significativas. Na legenda dos gráficos a indicação *UNIFAC* (liq-liq) corresponde ao uso dos parâmetros apresentados por MAGNUSSEN et al. (1981) e *UNIFAC* (liq-vap) corresponde aos parâmetros publicados por HANSEN et al. (1991). No Apêndice C são fornecidos os valores destes parâmetros para os grupos de interesse presentes em compostos graxos, e também os valores de R_k e Q_k , necessários para o uso do método *UNIFAC* (vide equação (10), 2.3.2.).

4.2.1 Sistemas com ácidos graxos saturados

Foi observada a presença do ponto peritético nos sistemas contendo ácidos graxos saturados e também que sua presença era mais ou menos acentuada de acordo com a diferença entre os números de átomos de carbono dos compostos puros. Para avaliar a formação do ponto peritético e sua relação com o número de átomos de carbono foram elaborados quatro diagramas, fixando-se um componente, ácido cáprico (C10), e variando-se o outro componente, de acordo com o número de carbonos: láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18). O sistema ácido mirístico e ácido palmítico também foi determinado para verificar se o efeito da diferença entre o número de carbonos permanece, caso se desloque o composto de referência de C10 (ácido cáprico) para C14 (ácido mirístico). A metodologia desenvolvida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) foi empregada no cálculo do equilíbrio sólido-líquido, utilizando o procedimento descrito no item 2.9.

A Figura 36 apresenta os resultados experimentais de curva de equilíbrio para a fase líquida no caso dos quatro sistemas com ácido cáprico. O sistema cáprico + láurico caracteriza-se por apresentar um ponto peritético bem nítido; o diagrama apresenta uma curva claramente dividida em três regiões: a primeira que vai de concentração nula de ácido cáprico até fração molar de 0,5 para este componente, sendo esta última concentração exatamente a do ponto peritético; a segunda parte da curva, com inclinação pouco menor que a anterior, une o ponto peritético ao eutético, este último com concentração próxima a 0,75 e com a temperatura correspondente sendo a menor medida nestes experimentos; a terceira parte da curva vai da concentração do eutético até àquela correspondente ao ácido cáprico puro.

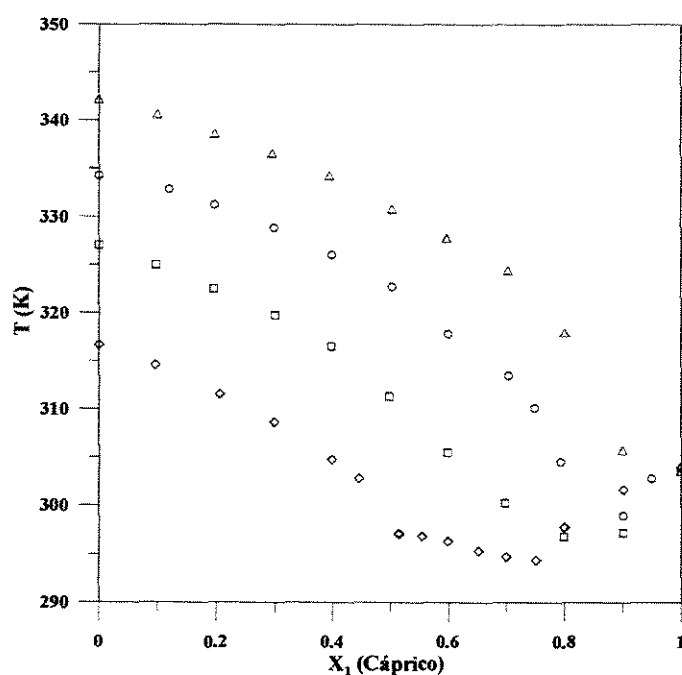


Figura 36 – Diagrama do equilíbrio sólido-líquido de diversos ácidos graxos, variando a diferença entre os números de carbono dos componentes. ◇ Ácido cáprico + ácido láurico; □ Ácido cáprico + ácido mirístico; ○ Ácido cáprico + ácido palmítico; △ Ácido cáprico + ácido esteárico.

A nitidez destas três regiões parece diminuir à medida que a diferença do número de carbonos dos dois ácidos graxos aumenta. Tem-se a impressão

que o ponto peritético tende a desaparecer à medida que a diferença do número de carbonos aumenta (Figura 36). Mas o que de fato acontece é um deslocamento do ponto peritético em direção ao ponto eutético.

Os diagramas de fases completos obtidos pelo equipamento de *DSC* mostram que existe uma região de transição de fases acima da região do ponto eutético mesmo quando não se observa uma mudança acentuada na curva de equilíbrio da fase líquida. Nas Figuras 37 a 41 mostra-se em detalhe o diagrama de cada um dos sistemas apresentados acima e também o diagrama para ácidos mirístico e palmítico. Os resultados indicam claramente que os comportamentos dos sistemas cáprico + láurico e mirístico + palmítico (Figuras 37 e 38) são muito parecidos, com pontos peritéticos bem característicos na concentração 0,50, o que sugere que o determinante deste tipo de comportamento é a pequena diferença no número de carbonos dos ácidos graxos envolvidos nestes dois sistemas, diferença igual a dois em ambos os casos. À medida que a diferença no número de átomos de carbono dos ácidos graxos aumenta, a curva de equilíbrio para a fase líquida se aproxima rapidamente de um sistema tradicional com a presença somente de um ponto eutético (Figuras 39 a 41), mas, como as curvas térmicas diferenciais indicam, ocorrem de fato também outras transições; as curvas paralelas com círculos cheios que se prolongam até próximo à região do eutético. Outro fato a se observar diz respeito às curvas do peritético e do eutético, que se confundem e praticamente são sobrepostas à medida que estes pontos se aproximam, passando a ter menor influência sobre a forma da curva de equilíbrio da fase líquida. O diagrama para o sistema ácido cáprico + ácido mirístico (Figura 39) exemplifica muito este fenômeno. É possível notar a presença das duas regiões, eutético e peritético, na concentração $X_1 \approx 0,65$. Nas regiões com concentrações abaixo desta, não é possível diferenciar mais a região eutética da peritética.

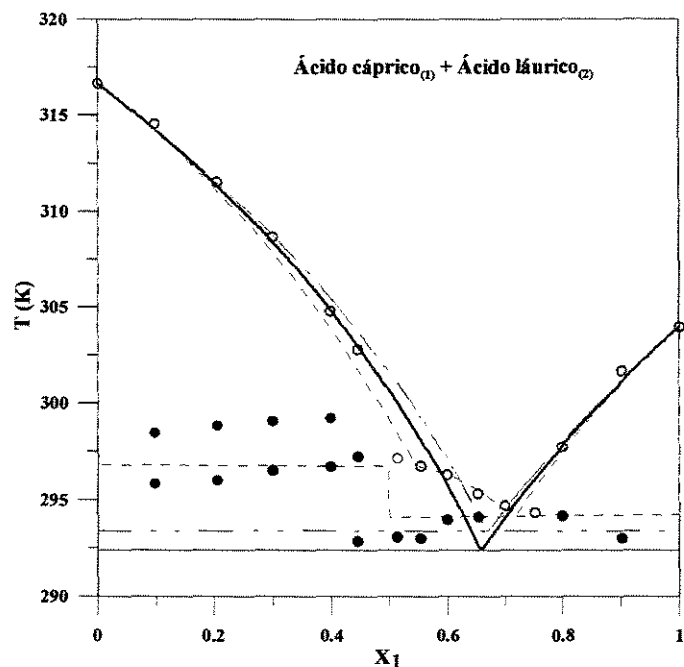


Figura 37 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; — Margules; - - - Margules (Slaughter e Doherty - 1:1); - . - UNIFAC (líquido-líquido); . . . UNIFAC (líquido-vapor).

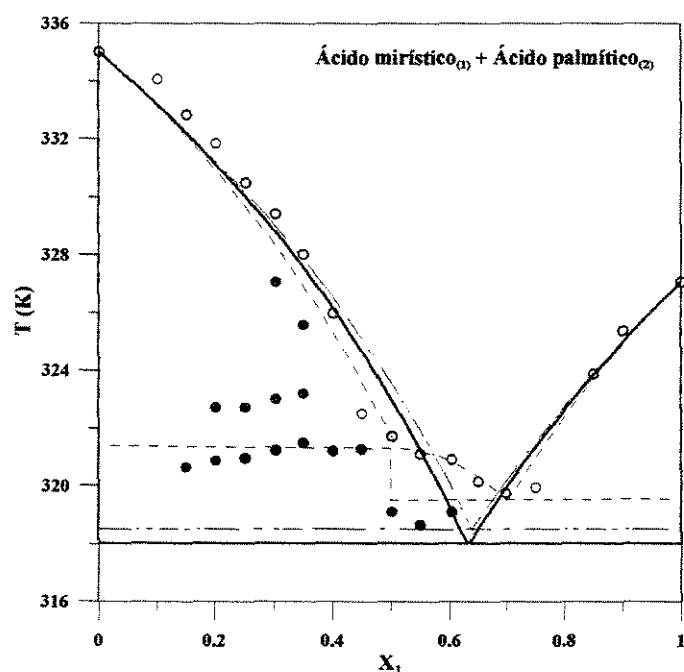


Figura 38 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; — Margules; - - - Margules (Slaughter e Doherty - 1:1); - . - UNIFAC (líquido-líquido); . . . UNIFAC (líquido-vapor).

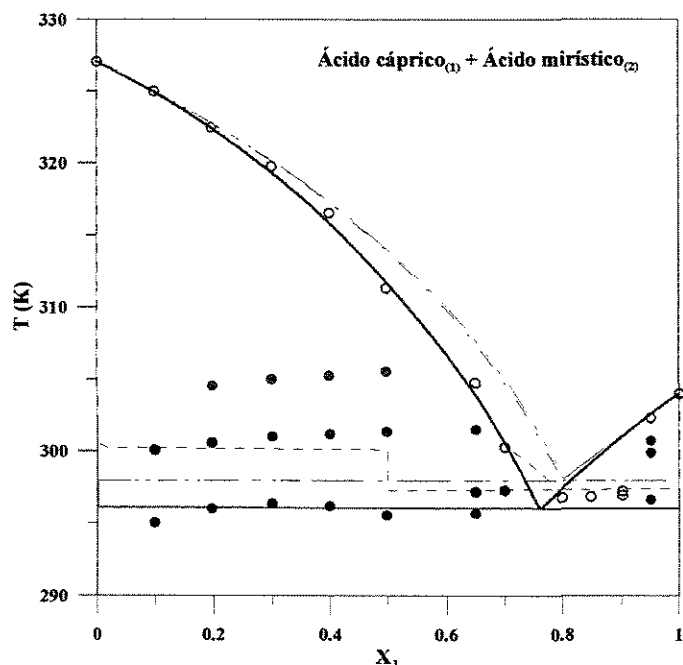


Figura 39 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido cáprico + ácido mirístico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; — Margules; - - - Margules (Slaughter e Doherty - 1:1); - . - UNIFAC (líquido-líquido); . . . UNIFAC (líquido-vapor).

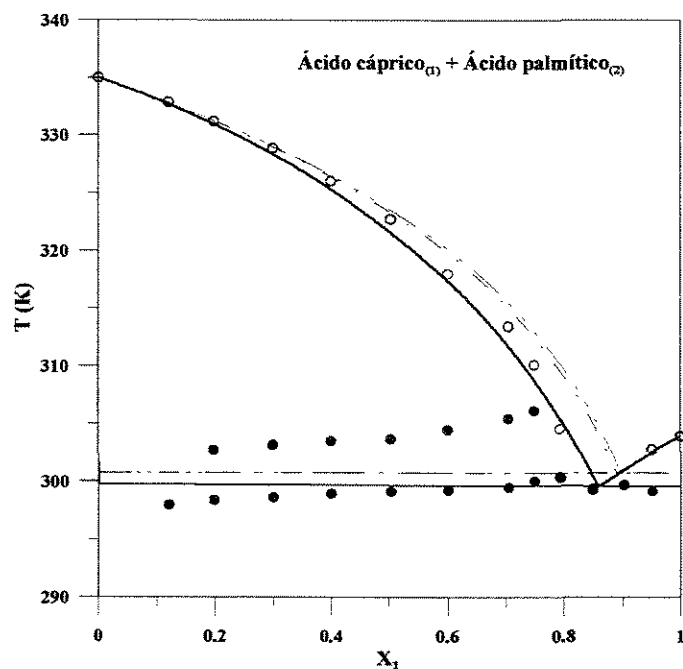


Figura 40 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido cáprico + ácido palmítico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); . . . UNIFAC (líquido-vapor).

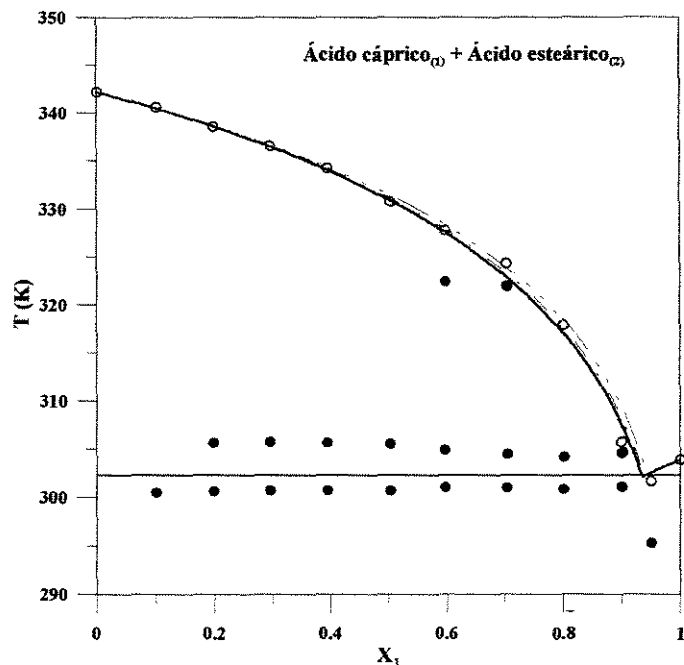


Figura 41 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido cáprico + ácido esteárico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/peritético/transição; — Margules; — . — UNIFAC (líquido-líquido); . . . UNIFAC (líquido-vapor).

A Figura 42 mostra as curvas térmicas diferenciais obtidas para elaboração do diagrama de fases para o sistema ácido cáprico + ácido láurico, destacando uma das curvas onde aparecem os picos do eutético, peritético e fusão total da amostra. Além destes picos característicos, outros picos foram observados nos sistemas de ácidos graxos saturados, relacionados a alguma transição que ocasiona o evento térmico detectado. Neste trabalho não foi possível chegar a nenhuma conclusão sobre estas transições. Estes picos podem estar relacionados com transições polimórficas, ou algum rearranjo cristalino durante o processo de fusão da amostra. Infelizmente, outras técnicas de análise devem ser empregadas, como difração de raios-X, espectroscopia de infra-vermelho, etc., para se ter uma caracterização completa destes eventos. Apesar de não se conseguir obter uma análise precisa sobre estes eventos apenas com a técnica de *DSC*, este resultado mostra as vantagens desta técnica de se obter os diagramas de fases em relação a outras técnicas, fornecendo alguns detalhes sobre todos os eventos do sistema.

Outro aspecto que merece ser destacado é que o próprio ponto eutético se desloca progressivamente para concentrações maiores de ácido cáprico à medida que o tamanho da cadeia carbônica do outro componente aumenta.

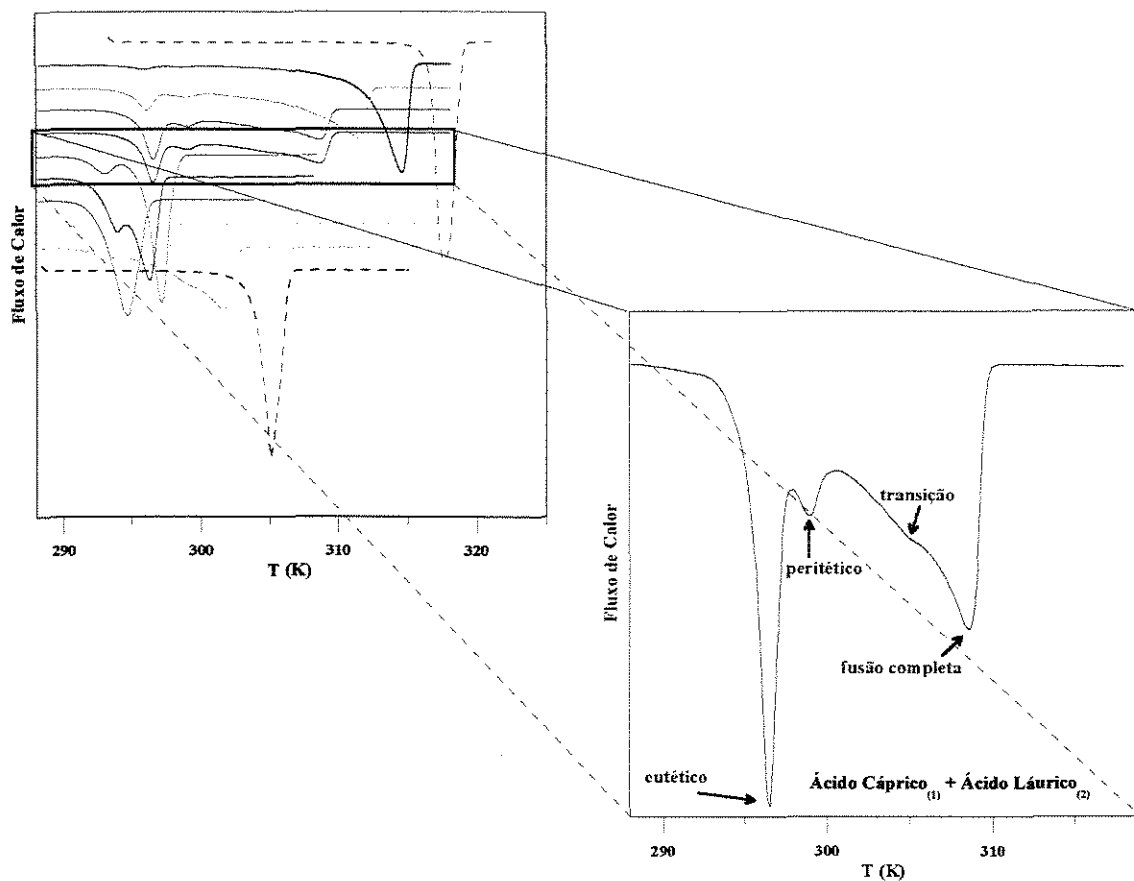


Figura 42 - Curvas térmicas diferenciais para o sistema ácido cáprico + ácido láurico, com destaque para uma curva onde é detectada a presença de várias transições. ----- Composto puro; ——— Mistura binária à várias composições. Detalhe para a composição $X_1 = 0,3986$

Em cada um dos cinco diagramas de fases apresentados há pelo menos três curvas referentes à modelagem termodinâmica. Duas obtidas com o emprego do modelo *UNIFAC* e a outra calculada utilizando o modelo de Margules, juntamente com a não idealidade da fase sólida na forma sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995). No caso do último modelo, o programa desenvolvido ajusta simultaneamente o valor de ΔG^0 (equação (37)) e o

parâmetro de interação binária A_{12} (equação (6)). O parâmetro correspondente a proporção estequiométrica para a formação do composto, ν_i , é previamente estipulado. A proporção estequiométrica que fornecer o melhor ajuste é empregada na predição do diagrama. A proporção fornecida entre parêntesis nas legendas destes gráficos referentes ao modelo Margules indicam a proporção estequiométrica admitida para o composto que se forma no ponto peritético. A descrição com o modelo Margules é um pouco melhor que a obtida com o método *UNIFAC*, pois se ajustou um parâmetro para o coeficiente de atividade da fase líquida.

No caso do modelo *UNIFAC*, os parâmetros de interação são aqueles reportados na literatura para os grupos presentes nos compostos graxos, mas o programa admite também neste cálculo que, em simultâneo à estimativa dos coeficientes de atividade via contribuição de grupos, o valor de ΔG^0 seja livremente ajustado. Portanto, há um só parâmetro ajustável, já que os outros valores, os dos parâmetros de interação de grupo, estão previamente definidos pela literatura. Como se nota, principalmente nas Figuras 37 a 39, os resultados do modelo de Margules na versão sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) são em regra superiores, descrevendo de forma nítida as três regiões observadas nas curvas experimentais, e também descrevendo as linhas referentes ao eutético e peritético. Embora no caso do modelo *UNIFAC* a possibilidade de ajuste do ΔG^0 também tenha sido admitida, este ajuste não desempenhou qualquer papel significativo para uma descrição mais precisa do diagrama. Em todas as predições com o modelo *UNIFAC*, o valor do ΔG^0 obtido pelo ajuste era alto e positivo, sendo esta a resposta para a qual o programa tendia naturalmente. Uma observação mais atenta da Equação (37) (item 2.9.) permite constatar que valores positivos e elevados para ΔG^0 levam a uma constante de reação K nula e, portanto, geram a ausência de reação na fase sólida, a qual descreveria a presença de peritético no modelo formulado por SLAUGHTER e DOHERTY (1995). Quanto à influência dos dois conjuntos distintos de parâmetros, nota-se que as diferenças entre o *UNIFAC* líquido-

vapor e o líquido-líquido são em geral muito pequenas, com leve vantagem deste último conjunto no caso dos sistemas das Figuras 40 e 41.

Para todos os diagramas calculou-se também um quarto caso, representado pela curva contínua preta, empregando-se o modelo de Margules mas forçando ΔG^0 a assumir um valor elevado (constante de reação tendendo a zero), de forma que a fase sólida fosse considerada como um eutético convencional. Como se observa os resultados obtidos neste caso são muito similares aos observados com o modelo *UNIFAC*, com o diagrama calculado apresentando somente duas regiões descritas pelas curvas obtidas. Este último resultado enfatiza a vantagem do procedimento de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a reprodução dos diagramas com diferença de dois átomos de carbono (Figuras 37 e 38), e uma pequena vantagem, basicamente na região próxima ao eutético, para o sistema com diferença de quatro átomos de carbono (Figura 39). No caso dos sistemas com diferença de 6 ou 8 átomos, Figuras 40 e 41, respectivamente, o procedimento não traz qualquer vantagem, gerando para qualquer das estratégias empregadas com o modelo de Margules resultados sempre muito próximos. Mesmo o emprego de outras proporções estequiométricas para o ponto peritético (2:1) não foram capazes de alterar este resultado (esta discussão será retomada no item 4.2.6, no qual se analisa os valores de parâmetros obtidos para o modelo de Margules). Por este motivo apresentou-se nas Figuras 40 e 41 somente a curva contínua preta, sem indicar a proporção do peritético, porque admitir a existência deste não tinha qualquer influência no cálculo.

De fato, quando a diferença entre os números de átomos de carbonos dos compostos puros torna-se igual ou superior a seis, o emprego da metodologia sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) não mais se justifica. O ponto peritético aproxima-se bastante do ponto eutético e sua presença só pode ser detectada através de uma análise da curva de transição de fases sólido/peritético, fornecida pela curva térmica diferencial de *DSC*. O aspecto da

curva de equilíbrio na região do líquido praticamente não sofre desvios até a região do ponto eutético. Desta forma, todas as correções impostas ao ajuste se acumulam no parâmetro do coeficiente de atividade (parâmetro A_{12}), gerando uma curva de equilíbrio em que apenas o ponto eutético torna-se evidente. Os resultados do ajuste para ΔG^0 assumem valores positivos, o que leva a uma constante de equilíbrio próxima de zero, isto é, o procedimento adotado acaba considerando que praticamente não existe uma “reação” para a formação do peritético.

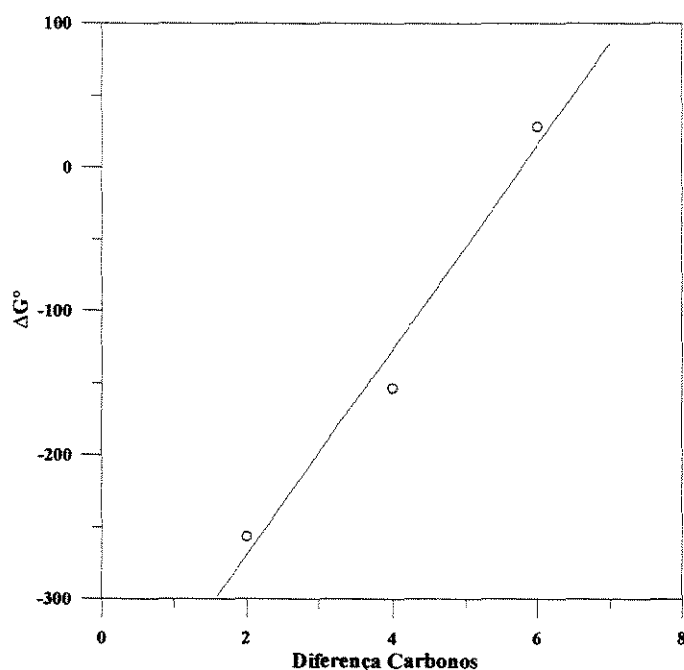


Figura 43 - Variação da energia livre de Gibbs da reação associada ao peritético (1:1) com a diferença no número de carbonos dos compostos puros.

Este resultado pode ser observado na Figura 43, na qual se representa o valor de ΔG^0 em função da diferença no número de átomos de carbono. Como se nota, o valor de ΔG^0 varia linearmente com aquela diferença e tende a valores positivos quando esta é igual ou superior a 6. Por fim, a constatação desta dependência linear entre o valor de ΔG^0 e a diferença no número de átomos de carbono pode auxiliar no desenvolvimento de uma futura metodologia de

cálculo totalmente preditiva para o equilíbrio sólido-líquido neste tipo de sistema quando a diferença no número de átomos de carbono seja pequena.

Um aspecto que vale a pena ser analisado melhor é porque o modelo *UNIFAC*, juntamente com a hipótese de reação para formação de composto na fase sólida, não funciona adequadamente na descrição dos diagramas anteriores. As Figuras 44 e 45 apresentam os coeficientes de atividade para os ácidos graxos nas misturas cáprico + láurico e mirístico + palmítico calculados pelo modelo de Margules (curvas contínuas referentes ao eixo à esquerda) e aqueles calculados pelo modelo *UNIFAC* (curvas tracejadas com eixo à direita). Como se observa os valores de coeficientes de atividade gerados pelo modelo Margules apresentam uma diferença muito maior em relação a 1 (solução ideal) do que os calculados pelo método *UNIFAC*.

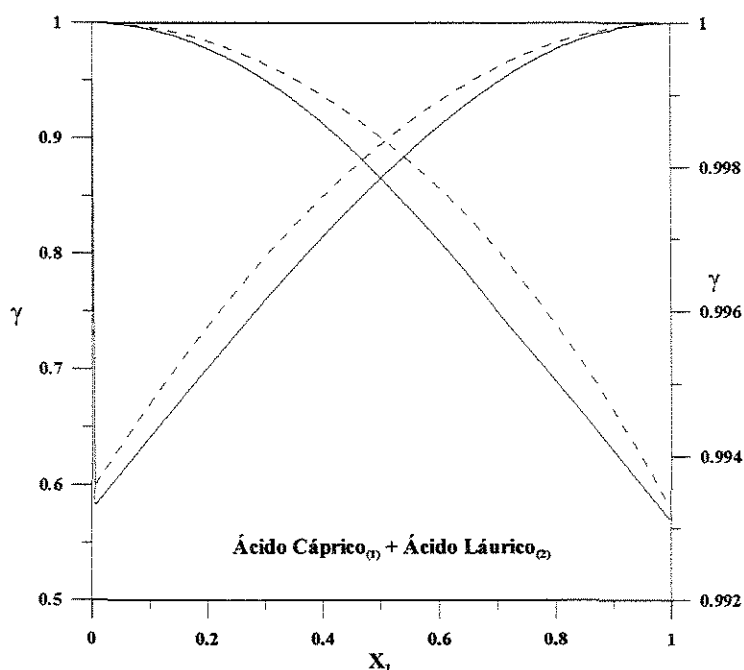


Figura 44 - Digrama do comportamento do coeficiente de atividade com a composição para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. — Margules; - - - - *UNIFAC*.

Como os compostos envolvidos nas misturas são muito semelhantes, contendo os mesmo grupos funcionais e apenas divergindo na quantidade de grupos CH_2 presentes em cada composto, o modelo *UNIFAC* prediz desvios muito pequenos da idealidade. Mas esta suposição faz com que a modelagem como um todo não consiga representar com clareza o ponto peritético, isto é, o desvio mais acentuado da idealidade na fase sólida. Em termos matemáticos, o cálculo imposto pelo algoritmo usando o *UNIFAC* para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida gera valores elevados e positivos para ΔG^0 , ou seja, o valor da constante de equilíbrio tende a zero, fazendo com que não se admita a formação do composto peritético.

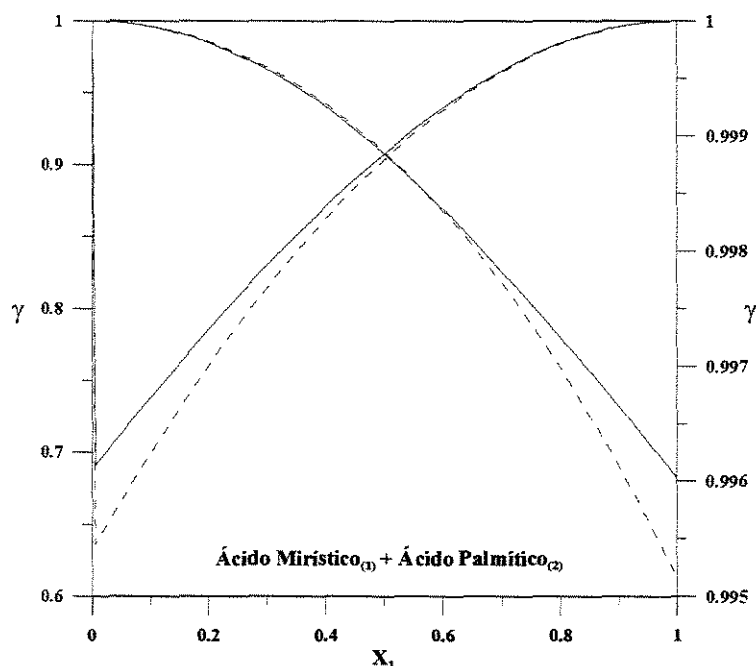


Figura 45 – Digrama do comportamento do coeficiente de atividade com a composição para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico. — Margules; - - - - *UNIFAC*.

Já no caso do modelo Margules, os valores obtidos para os parâmetros de interação indicam tanto um maior desvio na idealidade da fase líquida do que aquele previsto pelo modelo *UNIFAC*, como permitem gerar valores de ΔG^0 compatíveis com a hipótese de um papel relevante para a reação de formação

de um composto peritético na fase sólida. Embora este último resultado seja sem dúvida superior em termos da descrição numérica do sistema, deve-se notar que ao se ajustar dois parâmetros simultaneamente (parâmetro de interação A_{12} e ΔG^0) pode estar ocorrendo uma compensação de erros que resulta, ao fim, em uma descrição mais exata dos sistemas. De fato, não parece muito provável a ocorrência de desvios tão significativos da idealidade em misturas de compostos tão parecidos como ácidos cáprico + láurico e mirístico + palmítico; neste caso os valores preditos pelo modelo *UNIFAC* parecem teoricamente mais coerentes. Por fim, vale mencionar que embora o modelo *UNIFAC* não consiga de fato prever corretamente a presença de três regiões nos diagramas para alguns destes sistemas, ainda assim os desvios observados em termos de temperaturas e composições não são muito elevados, não inviabilizando, portanto, o seu uso no projeto de equipamentos de cristalização de tais compostos, e com a expressiva vantagem de se tratar de uma metodologia completamente preditiva.

Uma caracterização adicional realizada para estes sistemas foi um estudo de microscopia dos cristais em algumas das composições estudadas, empregando aparelho equipado com filtro e polarizadores, além de câmera e computador para aquisição e tratamento de imagens. Nas Figuras 46 a 49 apresentam-se as fotos dos cristais obtidos no sistema composto por ácidos mirístico + palmítico, com a concentração variando de baixos valores do primeiro componente até valores bem elevados do mesmo, passando pelos pontos peritético e eutético. Na região de alta concentração do ácido palmítico (baixa concentração de ácido mirístico) os cristais apresentam-se grandes e mais homogêneos (Figura 46). Comportamento semelhante observa-se no outro extremo do diagrama (Figura 49). Tanto na primeira como na última figura trata-se de cristais de compostos puros, sendo que na Figura 46 são cristais de ácido palmítico, enquanto na Figura 49 eles são de ácido mirístico. Já em relação às Figuras 47 e 48, nota-se a presença de cristais pequenos e um nível bem maior de heterogeneidade, indicando possivelmente a existência de cristais

dos dois componentes que cristalizaram-se ao mesmo tempo, o que corresponde ao comportamento esperado na região próxima aos pontos peritético e eutético, e nas quais foram feitas estas duas fotos.

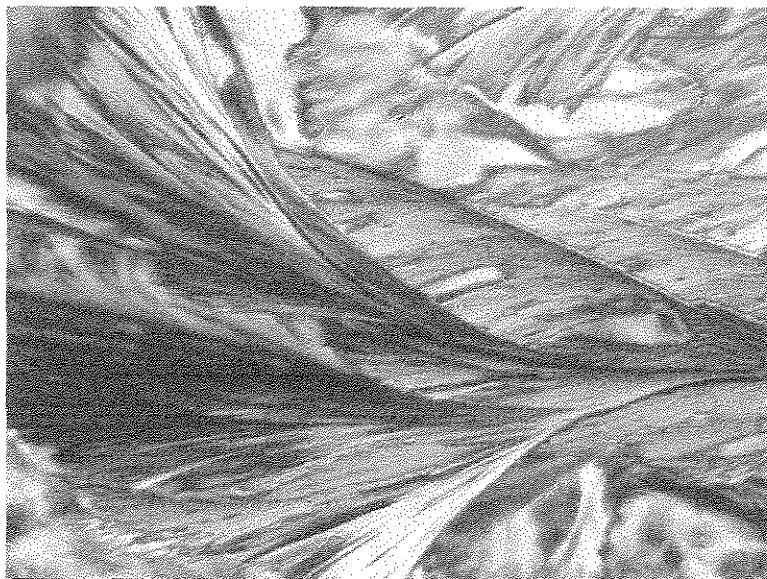


Figura 46 - Foto dos cristais formados no sistema ácido mirístico₍₁₎ + ácido palmítico₍₂₎ a uma concentração $X_1 \cong 0.05$.

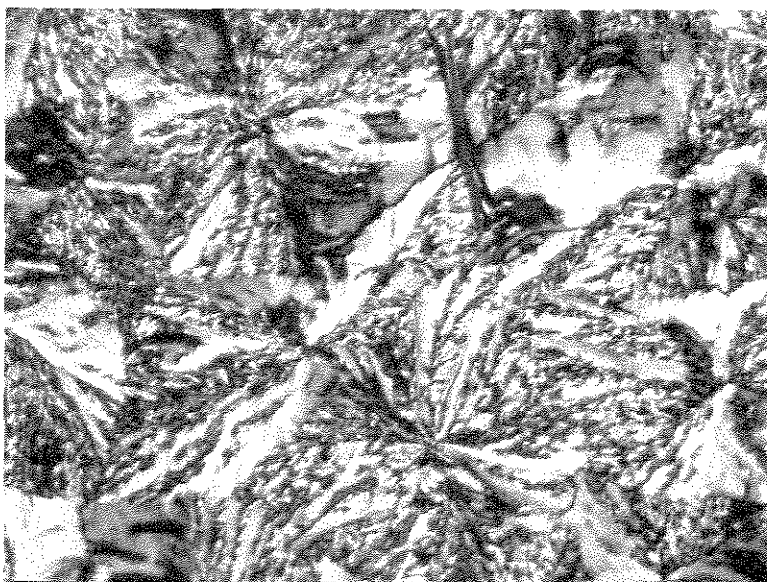


Figura 47 - Foto dos cristais formados no sistema ácido mirístico₍₁₎ + ácido palmítico₍₂₎ a uma concentração $X_1 \cong 0.40$.

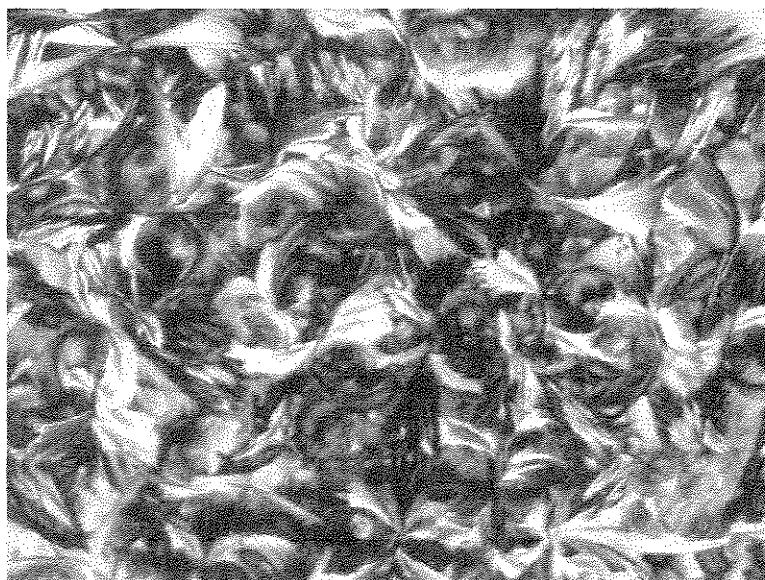


Figura 48 - Foto dos cristais formados no sistema ácido mirístico₍₁₎ + ácido palmítico₍₂₎ a uma concentração $X_1 \cong 0.70$.

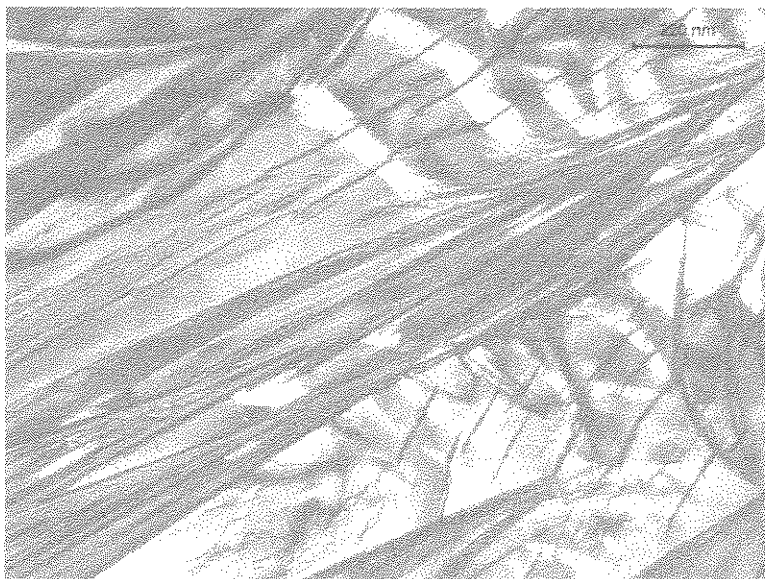


Figura 49 - Foto dos cristais formados no sistema ácido mirístico₍₁₎ + ácido palmítico₍₂₎ a uma concentração $X_1 \cong 0.90$.

4.2.2 Sistemas contendo ácidos graxos saturados e insaturados

As Figuras 50 e 51 apresentam os diagramas para dois sistemas compostos por misturas de ácidos graxos saturados e insaturados, a saber ácidos oléico + cáprico e oléico + esteárico, respectivamente. Para estes sistemas não foi observada a presença de pontos peritéticos, ambos comportando-se como sistemas exclusivamente com ponto eutético. Na Figura 50, embora haja duas linhas referentes à fase sólida, somente a superior se refere ao ponto eutético e está levemente deslocada para cima, enquanto a inferior representa provavelmente algum contaminante do ácido oléico (embora o fornecedor atestasse a pureza do ácido oléico fornecido), o qual também está presente na curva térmica diferencial deste último composto antes de misturá-lo com o cáprico, como pode ser observado no eixo vertical à direita. Como será discutido posteriormente, é pouco provável que este pico represente alguma transição polimórfica do ácido oléico. Nota-se que esta segunda linha também aparece no diagrama oléico + esteárico. Entretanto, a presença do contaminante parece não influenciar fortemente a forma da curva de equilíbrio sólido-líquido. Como o possível contaminante possui uma temperatura de fusão abaixo da temperatura de fusão do ácido oléico, os dados experimentais podem sofrer uma pequena redução na temperatura de fusão das amostras. A presença do possível contaminante não poderia justificar os maiores desvios dos dados em relação a curva predita pelo modelo *UNIFAC* vistos no sistema ácido oléico + ácido cáprico.

Assim como nos sistemas de ácidos graxos saturados, alguns eventos térmicos foram observados nas regiões intermediárias do diagrama (sólido em equilíbrio com líquido). Como se pode notar através das Figuras 50 e 51, este fenômeno não ocorre quando o ponto eutético está presente nas regiões próximas à substância pura com menor ponto de fusão, ou seja, quando há uma grande diferença na temperatura de fusão dos componentes da mistura.

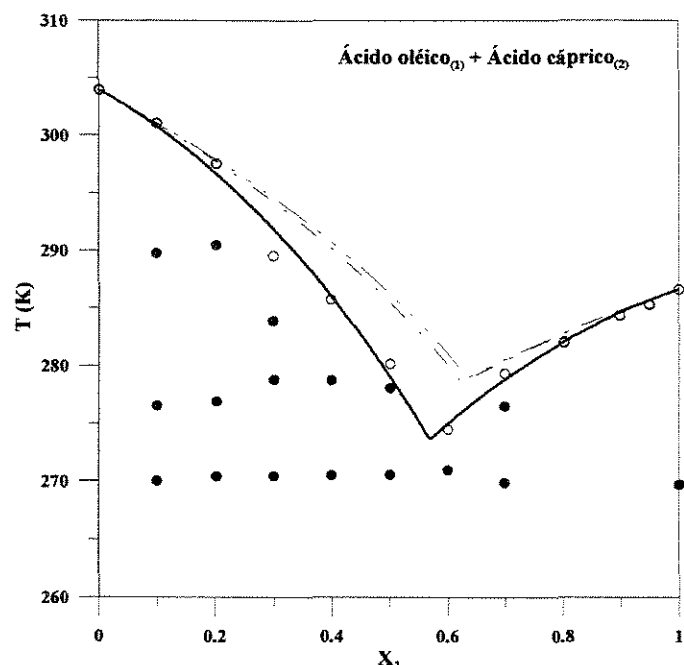


Figura 50 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido oléico + ácido cáprico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); . . . UNIFAC (líquido-vapor).

À medida que a diferença nas temperaturas de fusão dos componentes dos sistemas aumenta, o ponto eutético se desloca em direção ao composto de menor ponto de fusão, como já foi observado nos casos anteriores. A ausência de ponto peritético torna desnecessário o emprego do método proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995), embora o uso do programa que inclui o ajuste do valor de ΔG^0 não cause qualquer problema no desenvolvimento da modelagem, já que a tendência do algoritmo é ajustar valores altos para esta variável, o que conduz a uma constante de reação que se aproxima de zero.

A predição do equilíbrio empregando o método *UNIFAC* funcionou bem para o ramo à direita da curva da fase líquida, mas se distanciou consideravelmente dos dados experimentais no ramo à esquerda desta curva. Para estes sistemas, os dois bancos de parâmetros do modelo *UNIFAC*

continuaram fornecendo resultados muito parecidos e, como usual, o modelo Margules permitiu uma boa correlação dos dados experimentais.

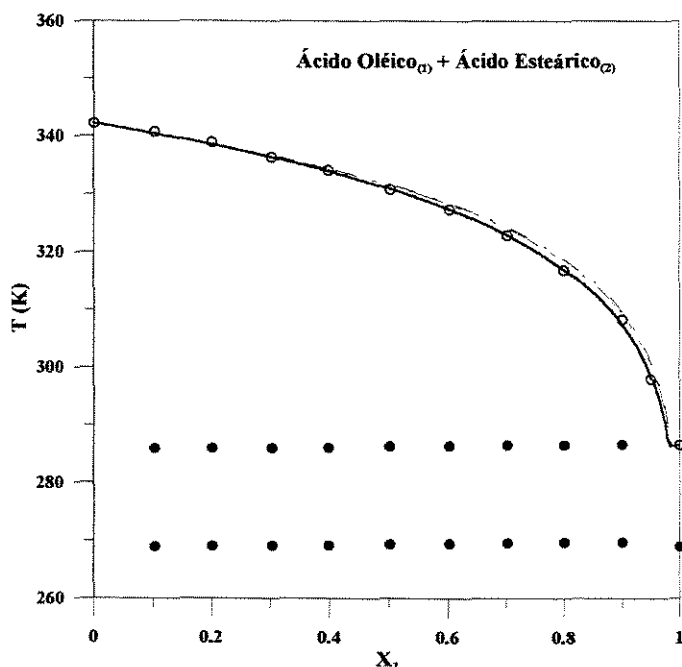


Figura 51 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido oléico + ácido esteárico. O Temperatura de fusão; ● Temperatura eutética/transição; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); — - - UNIFAC (líquido-vapor).

4.2.3 Sistemas com ácidos graxos insaturados

Nas Figuras 52 e 53 são apresentados diagramas de dois sistemas compostos por misturas de ácidos graxos insaturados, a saber ácidos linoléico + oléico e elaídico + oléico. Estes sistemas também apresentam exclusivamente pontos eutéticos, mas no caso do primeiro sistema há o surgimento de mais um pico na curva térmica diferencial para duas das corridas realizadas, com temperatura próxima a 270 K. É provável que estes picos se refiram ao contaminante já mencionado na discussão da Figura 50. No presente caso, no entanto, ele só pode ser detectado, muito suavemente em uma das curvas térmicas diferenciais da mistura e para o componente puro, e no caso da Figura

53 só para o componente puro. É possível que em alguns casos a concentração deste contaminante esteja abaixo do nível de detecção do equipamento.

Quanto à modelagem, nota-se que o modelo de Margules funcionou bem em ambos os casos e que o modelo *UNIFAC*, com qualquer dos dois conjuntos de parâmetros, forneceu resultados similares, obtendo-se uma boa predição do equilíbrio para o sistema composto por ácidos linoléico + oléico e um resultado um pouco pior quando se trata dos ácidos elaídico + oléico. No caso deste último sistema há alguns aspectos interessantes a se destacar. Trata-se de isômeros cis (oléico) e trans (elaídico) com 18 átomos de carbono e 1 insaturação, compostos que os métodos de contribuição de grupos usualmente não conseguem diferenciar entre si, de forma que os coeficientes de atividade calculados pelo modelo *UNIFAC* são sempre iguais ao valor unitário, o que na prática corresponde ao cálculo da solubilidade ideal de um sólido em um líquido. Note que, embora o modelo *UNIFAC* não diferencie estes compostos entre si, suas propriedades como compostos puros, temperatura de fusão ($T_{i,fus}$) e calor latente de fusão ($\Delta H_{i,fus}$), são diferentes entre si (vide equação (5), item 2.1). Outro aspecto interessante a ressaltar é que a curva calculada pelo modelo de Margules, que em geral vem correspondendo melhor ao comportamento experimental observado, localiza-se no presente caso, pela primeira vez, acima da(s) curva(s) predita(s) pelo modelo *UNIFAC*. Isto resulta do fato que este é o primeiro sistema investigado que apresenta um desvio positivo da idealidade ($\gamma_i > 1,0$), os outros apresentaram desvio negativo da idealidade ($\gamma_i < 1,0$), sendo este último comportamento o usual em sistemas graxos.

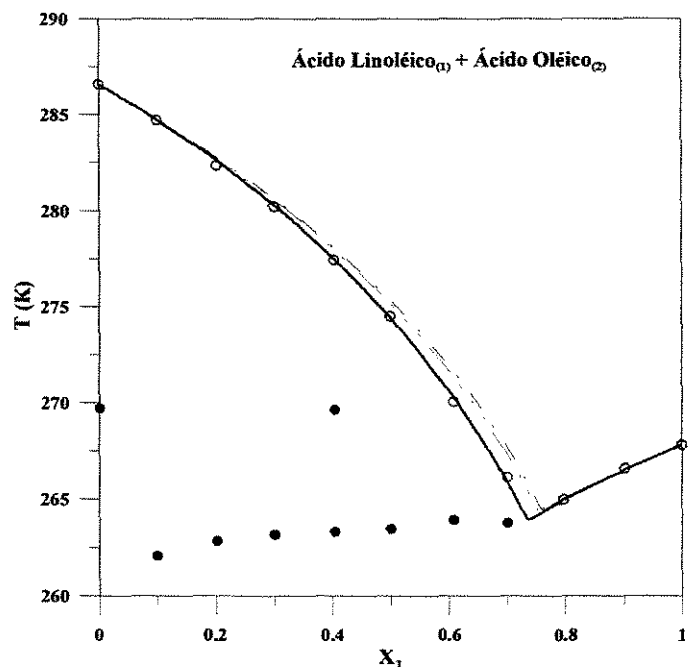


Figura 52 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido linoléico + ácido oléico. \circ Temperatura de fusão; \bullet Temperatura eutético/transição; — Margules; — — — UNIFAC (líquido-líquido); — — — UNIFAC (líquido-vapor).

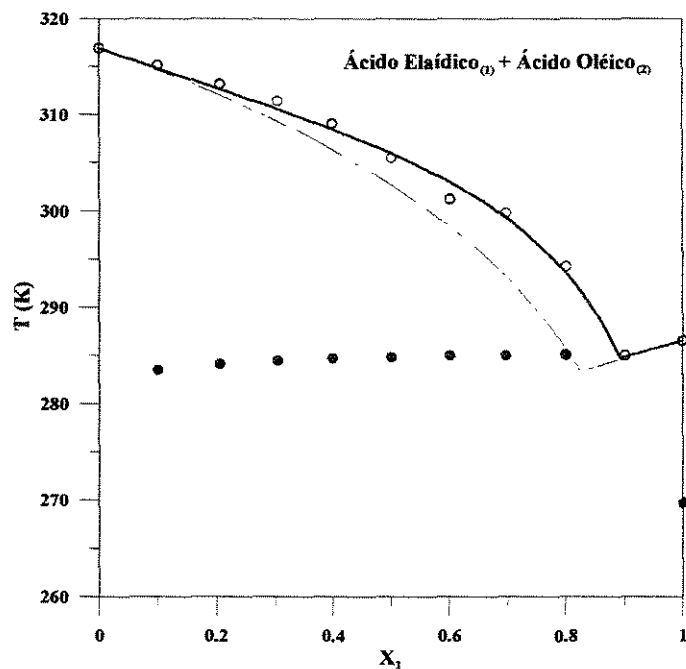


Figura 53 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido eláidico + ácido oléico. \circ Temperatura de fusão; \bullet Temperatura eutético/transição; — Margules; — — — UNIFAC (líquido-líquido); — — — UNIFAC (líquido-vapor).

Na Figura 54 mostra-se uma representação espacial da molécula de ácido oléico, indicando claramente a dobra na cadeia carbônica, resultante da dupla ligação. A literatura sugere que esta dobra na cadeia carbônica de ácidos graxos insaturados com isomeria *cis* torna mais difícil o seu empacotamento em um retículo cristalino, o que resulta em um ponto de fusão deste tipo de composto significativamente menor do que os correspondentes isômeros *trans*. O ácido elaídico, que é o isômero *trans* do ácido oléico, apresenta uma cadeia carbônica mais linear, resultando em um ponto de fusão cerca de 31 K acima do correspondente ao seu isômero *cis* (vide Tabela 4, item 4.2). É possível que tais diferenças nas estruturas moleculares destes dois ácidos graxos também justifiquem os desvios positivos da idealidade observados em suas misturas.

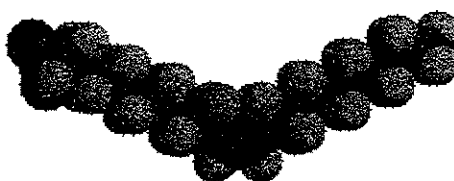


Figura 54 - Representação espacial da molécula de ácido oléico.

4.2.4 Sistemas contendo ácidos graxos e triglicerídeos

Para este tipo de sistema determinou-se quatro diagramas diferentes, envolvendo ácido graxo e triglicerídeo, ambos saturados, ou ácido graxo insaturado e triglicerídeo saturado, ou ainda ácido graxo saturado e triglicerídeo insaturado. Estes diagramas estão representados na Figuras 55 a 58. Todos tem um comportamento padrão, com a presença somente de ponto eutético, mas nos casos em que há uma diferença muito grande nos pontos de fusão dos compostos puros, o ponto eutético encontra-se muito deslocado, tendendo praticamente ao composto puro de menor ponto de fusão, como pode ser observado nos diagramas para trilinolenina + ácido esteárico (Figura 57) e para ácido linoléico + triestearina (Figura 58). Observa-se nestes diagramas que as curvas da fase líquida previstas pelo método *UNIFAC* estão em geral

abaixo do observado experimentalmente, enquanto o modelo Margules ajusta-se bem aos resultados experimentais. Os parâmetros *UNIFAC* líquido-vapor forneceram previsões significativamente melhores que o conjunto de parâmetros *UNIFAC* líquido-líquido, indicando que o primeiro conjunto de parâmetros é mais adequado para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido nestes sistemas. Observa-se também que a inclusão do grupos éster (CH_2COO) na modelagem através do *UNIFAC* pode ter contribuído para maiores desvios observados com os parâmetros líquido-líquido, sugerindo que o mesmo não esteja devidamente ajustado para os sistemas com triglicerídeos. Como se verá posteriormente, analisando os valores obtidos para os parâmetros do modelo de Margules, a maioria destes sistemas apresenta desvios positivos da idealidade, a exemplo do já observado para o sistema composto por ácidos elaídico + oléico. A exceção a este comportamento foi constatada no caso da mistura ácido linoléico + triestearina, cujo desvio da idealidade foi negativo e extremamente pequeno.

Deve-se, por fim, notar que para o sistema da Figura 56, o qual contém triestearina, foram também observados picos a temperaturas abaixo da do ponto eutético, provavelmente representando a transição polimórfica associada à forma α deste triglicerídeo. Esta transição estaria no presente caso deslocada para temperaturas um pouco menores, já que segundo as curvas térmicas diferenciais da triestearina pura a fusão da forma α ocorreria a uma temperatura próxima a 328 K (vide Figura 24, item 2.5). Esta mesma transição não foi perceptível no caso do diagrama da Figura 58.

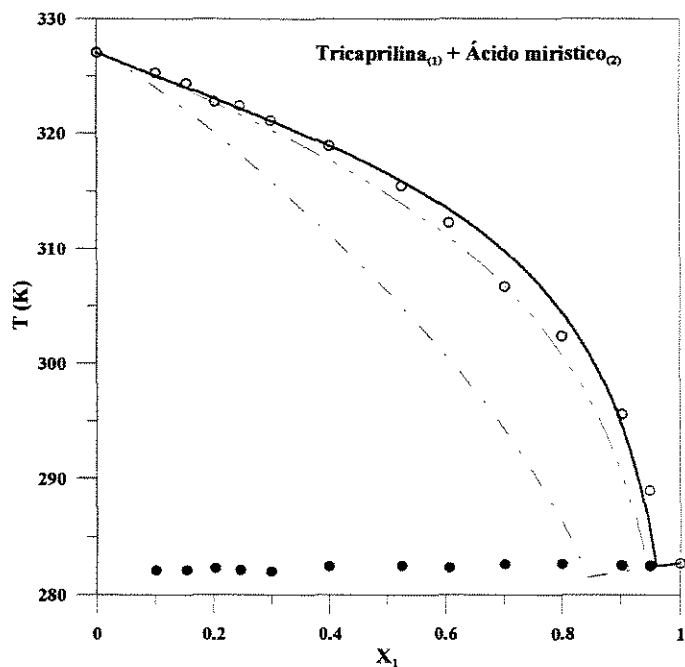


Figura 55 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema tricaprilina + ácido mirístico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); — · — UNIFAC (líquido-vapor).

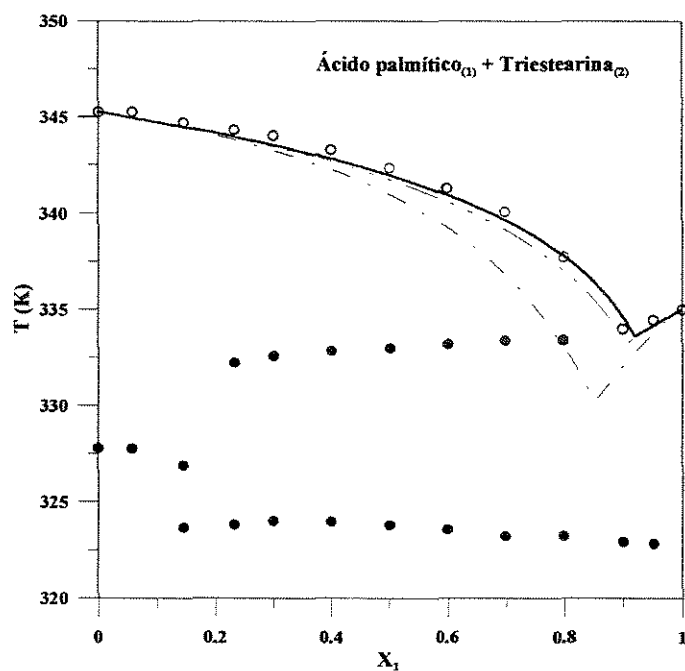


Figura 56 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido palmítico + triestearina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); — · — UNIFAC (líquido-vapor).

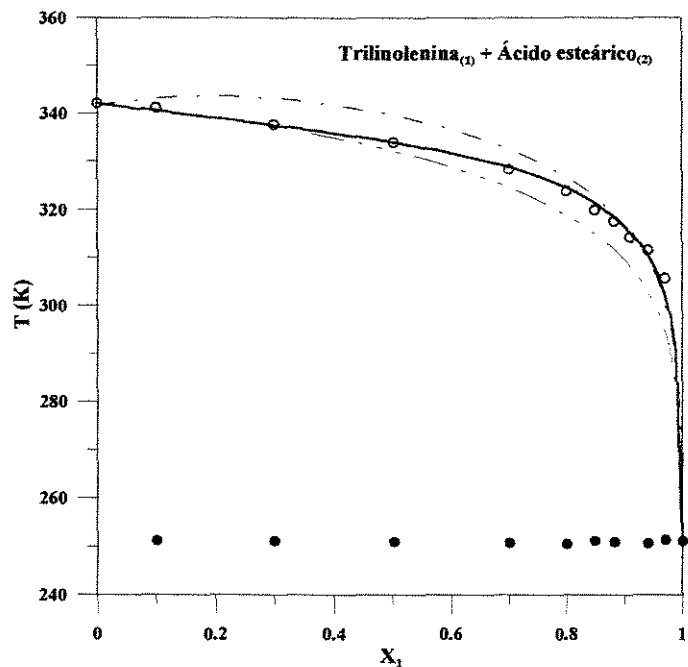


Figura 57 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema trilinolenina + ácido esteárico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutética; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); — - - UNIFAC (líquido-vapor).

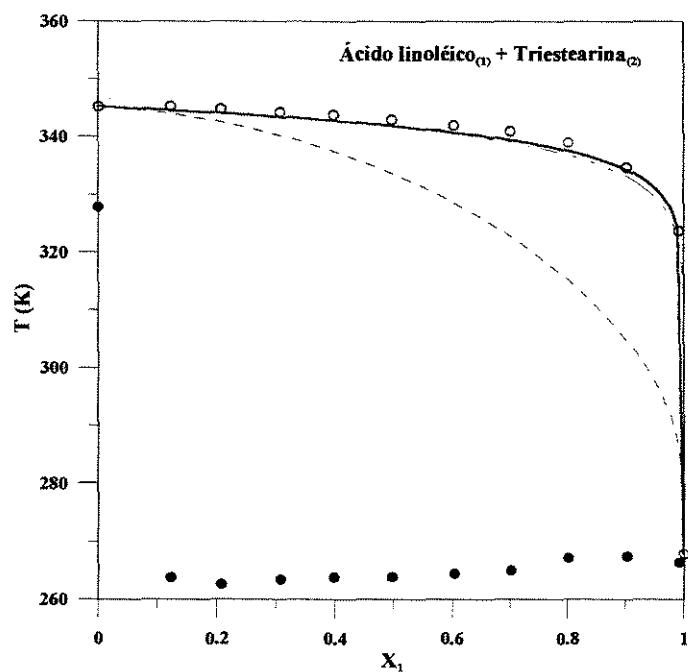


Figura 58 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido linoléico + triestearina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutética; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); — - - UNIFAC (líquido-vapor).

4.2.5 Sistemas com triglicerídeos

Nestes sistemas não houve a presença de pontos peritéticos, e o ponto eutético situou-se mais próximo ao centro do diagrama para os sistemas com ponto de fusão relativamente próximos, como tripalmitina + triestearina (Figura 59), ou então situou-se quase na extremidade do diagrama para aquele sistema com compostos de pontos de fusão bem distintos, como consequência da presença de um triglicerídeo insaturado (trioleína + tripalmitina, Figura 60). Para o sistema tripalmitina + triestearina, o modelo de Margules não se ajustou tão bem quanto nos casos anteriores, fornecendo uma estimativa da curva de equilíbrio da fase líquida, no seu ramo situado à esquerda, um pouco abaixo dos valores experimentais obtidos. Tendo este resultado para o modelo Margules em consideração, pode-se avaliar que o modelo *UNIFAC* forneceu bons resultados para este sistema, predizendo a curva de equilíbrio da fase líquida um pouco acima do que o indicado pela observação experimental.

Observaram-se também algumas transições associadas ao polimorfismo no caso do sistema tripalmitina + triestearina, uma das quais provavelmente corresponde à forma α da triestearina e a outra também a alguma transição sólido-sólido associada às formas polimórficas da tripalmitina, como o pico adicional na curva térmica diferencial deste último triglicerídeo na forma pura parece sugerir (vide eixo à direita no diagrama da Figura 59). Esta última transição não pode ser observada no caso das curvas térmicas diferenciais para a mistura trioleína + tripalmitina (Figura 60). No caso deste último sistema tanto o modelo de Margules como o *UNIFAC* líquido-vapor forneceram bons resultados, mas novamente os parâmetros do *UNIFAC* líquido-líquido geraram valores para a curva da fase líquida muito abaixo dos observados experimentalmente.

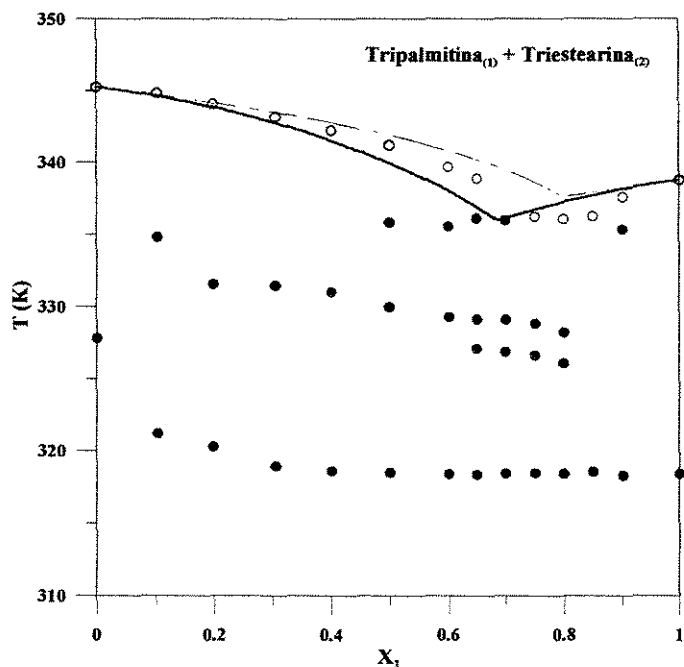


Figura 59 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema tripalmitina + triestearina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); — · — UNIFAC (líquido-vapor).

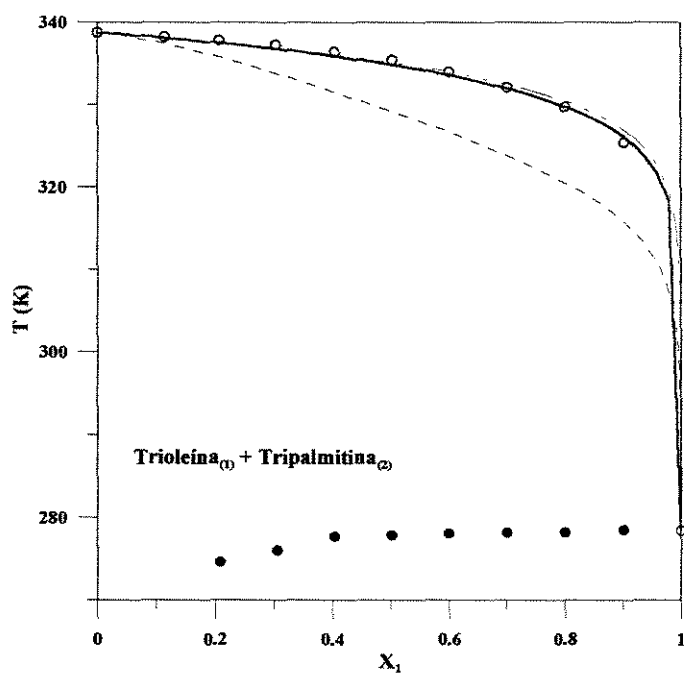


Figura 60 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema trioleína + tripalmitina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); — · — UNIFAC (líquido-vapor).

A literatura sugere que alguns sistemas contendo triglicerídeos podem formar, além dos diagramas eutéticos, uma solução sólida nos extremos destes diagramas, conforme visto na Figura 1(c), item 2.4 (TIMMS, 1984). Ou seja, o composto em menor proporção apresentasse “diluído” na fase sólida presente em maior proporção. Os sistemas eutéticos tendem a ocorrer quando os componentes da mistura diferem em polimorfismo, volume ou forma molecular, mas possuem pontos de fusão próximos. Dependendo dos limites desta região, torna-se bastante difícil sua detecção via *DSC*. Quanto mais vertical a fronteira, maior seria o número de pontos (com composições distintas) necessário para se detectar esta transição.

4.2.6 Parâmetros de interação do modelo Margules - 2 sufixos

Na Tabela 5 são apresentados os valores obtidos por ajuste para o parâmetro de interação do modelo de Margules, juntamente com os valores de ΔG^0 ajustados para os sistemas contendo misturas de ácidos graxos saturados. Somente nos casos destes últimos sistemas detectou-se com nitidez a presença de ponto peritético, em particular para aquelas misturas com diferenças de 2 átomos de carbono, sendo necessário o uso da metodologia proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para uma melhor descrição dos diagramas de equilíbrio. Testou-se no caso destes sistemas diferentes estratégias de ajuste dos parâmetros, incluindo eutético e peritético, neste último caso por vezes com duas proporções diferentes na relação estequiométrica dos componentes no "composto" formado. Na Tabela 5 marcou-se com sombreamento aquelas estratégias que proporcionaram os melhores ajustes (vide Figuras 37 a 41).

No caso dos sistemas com diferenças de dois átomos de carbono (cáprico + láurico e mirístico + palmítico) a vantagem da modelagem sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) é expressiva, permitindo que as equações descrevam o comportamento experimental observado com bastante precisão. Para o sistema com diferença de 4 átomos de carbono (cáprico + mirístico) a

vantagem da abordagem sugerida por aqueles autores já é bem menor, trazendo uma melhoria muito pequena na descrição do sistema. Para diferenças maiores do que 4 átomos de carbono o método sugerido por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) não trouxe qualquer vantagem, pois mesmo utilizando-se diferentes relações estequiométricas (1:1 e 2:1) as curvas de equilíbrio calculadas foram muito próximas entre si, praticamente não diferenciáveis entre si, assim como também os próprios parâmetros A_{12} obtidos para as diferentes estratégias (vide os valores na Tabela 5 para o sistema ácidos cáprico + palmítico).

Deve-se também mencionar que os melhores resultados obtidos com o método proposto por aqueles autores no caso específico de sistemas com diferença de até 4 átomos de carbono está associado a valores de ΔG^0 negativos. Quando a presença do peritético não é relevante e/ou não afeta a curva da fase líquida, os valores de ΔG^0 tendem a ser positivos, tornando a constante da reação muito pequena ou nula, de forma que do ponto de vista da modelagem o sistema torna-se uma mistura com um simples ponto eutético, passível de ser modelado com o uso exclusivamente do modelo de Margules, e as três estratégias mencionadas anteriormente acabam reduzindo-se neste caso a uma só. De fato, se os valores positivos de ΔG^0 apresentados na Tabela 5 fossem todos fixados em zero, os resultados para os parâmetros de interação A_{12} seriam praticamente os mesmos.

Como se observa pela Tabelas 5 e 6, a maioria dos sistemas apresenta parâmetros de interação A_{12} menores do que zero, o que corresponde a desvios negativos da idealidade ($\gamma_i < 1,0$). Exceções a este comportamento foram observadas para o sistema composto pelos ácidos oléico e elaídico e na maioria das misturas contendo um ácido graxo e um triglicerídeo (marcados com sombreado na Tabela 6), com os parâmetros de interação assumindo valores maiores do que zero, o que indica neste caso um desvio positivo da idealidade

($\gamma_i > 1,0$). Por outro lado, vale observar que o sistema misto contendo ácido linoléico + triestearina apresentou um desvio negativo da idealidade muito baixo, praticamente nulo.

Tabela 5 - Parâmetros de interação A_{12} e variação da energia livre de Gibbs da reação de formação do peritético, ΔG^0 , para sistemas com ácidos graxos saturados.

Sistema	Comportamento da fase sólida	A_{12} (cal/mol)	Δ^0 (cal/mol)
Ácido Cáprico + Ácido Láurico	peritético 1:1	-284.4227	-256.6449
	eutético	-112.1043	2079.8302
Ácido Cáprico + Ácido Mirístico	peritético 1:1	-317.6383	-153.5736
	peritético 2:1	-318.0620	-6.0442
	eutético	-317.9828	2917.2858
Ácido Cáprico + Ácido Palmítico	peritético 1:1	-309.7747	28.2234
	peritético 2:1	-309.7656	195.1172
	eutético	-309.8124	3286.0746
Ácido Cáprico + Ácido Esteárico	eutético	-93.2254	19030.8712
Ácido Mirístico + Ácido Palmítico	peritético 1:1	-297.2904	-308.0957
	eutético	-92.1875	3070.3125

Tabela 6 - Parâmetros de interação A_{12} para os demais sistemas graxos

Composto 1	Composto 2	A_{12} (cal/mol)
Ácido Oléico	Ácido Cáprico	-648.5496
Ácido Oléico	Ácido Esteárico	-98.5937
Ácido Oléico	Ácido Elaídico	382.4158
Ácido Linoléico	Ácido Oléico	-95.8218
Ácido Linoléico	Triestearina	-0.0010
Tricaprilina	Ácido Mirístico	355.3381
Ácido Palmítico	Triestearina	44.8203
Tripalmitina	Triestearina	-1112.5000
Trioleína	Tripalmitina	-132.8125
Trilinolenina	Ácido Esteárico	440.3613

4.2.7 Sistemas graxos complexos

Os sistemas graxos complexos foram tratados como pseudo-misturas binárias, onde um dos componentes foi um óleo comum (óleo de farelo de arroz

e óleo de palma) ou reagente comercial (ácido oléico e trioleína comerciais). Para a modelagem da fase líquida através do *UNIFAC* é necessário o conhecimento prévio da composição do óleo ou reagente comercial, doravante tratado como pseudo-componente. Devido à complexidade e dificuldade de realização de análise por cromatografia líquida para a identificação dos triglicerídeos presentes no óleo, optou-se por usar a metodologia estatística sugerida por ANTONIOSI FILHO et al. (1995) e adotada pelo Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP, para obter a provável composição triacilglicerídica do óleo, a partir de sua composição em ácidos graxos. No Apêndice D são mostradas as tabelas com a composição provável dos óleos e reagentes comerciais empregados nas análises subsequentes.

4.2.7.1 Curvas térmicas diferenciais dos óleos e reagentes comerciais

Na Figura 61 mostram-se as curvas térmicas diferenciais do ácido oléico puro e do ácido oléico comercial. No primeiro caso há dois picos bem definidos e relativamente estreitos, representando a temperatura normal de fusão do ácido oléico (286,5 K) e provavelmente a de um contaminante do mesmo, este último localizado em uma temperatura próxima a 270 K, a mesma que aparece no diagrama da Figura 50 (item 4.2.2). Vale observar que o comportamento desta curva térmica diferencial é diferente do observado para a forma α da triestearina (item 2.5., Figura 24), no qual se obtém a fusão desta forma seguida imediatamente pela sua recristalização na forma mais estável β . A ausência de um pico de recristalização no presente caso (ácido oléico) parece sugerir que o pico adicional represente um contaminante. Sua presença, no entanto, não parece ter interferido de forma significativa nos diagramas obtidos com ácido oléico, inclusive não sendo detectável em algumas curvas térmicas diferenciais das misturas. No caso do ácido oléico comercial o pico principal apresenta-se bem mais espalhado e deslocado para uma temperatura de fusão pouco abaixo da temperatura do oléico puro; tal pico provavelmente

corresponde à temperatura de fusão de uma mistura de ácidos graxos com elevado teor de ácido oléico.

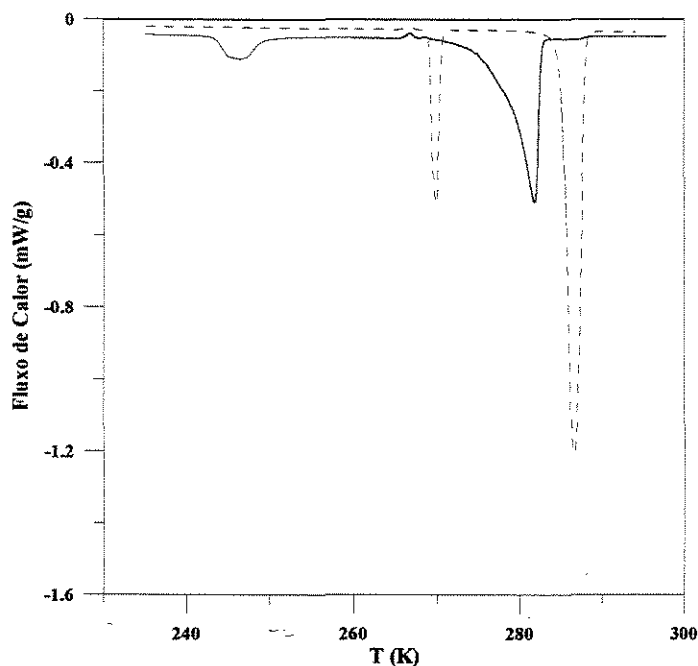


Figura 61 - Curvas térmicas diferenciais obtidas para o ácido oléico puro (---) e comercial (—).

Na Figura 62 apresenta-se as curvas térmicas diferenciais para trioleína pura e comercial. O pico para o reagente comercial apresenta-se novamente bem mais espalhado que o correspondente para o componente puro, além de também se encontrar à esquerda daquele, o que significa temperatura de fusão relativamente menor. A trioleína pura funde-se à 278,43 K, enquanto a temperatura máxima do evento térmico observado para o reagente comercial encontra-se próxima a 260 K. Tal deslocamento relativamente acentuado da temperatura de fusão sugere a existência de concentrações apreciáveis de componentes de menor ponto de fusão do que a trioleína, o que é compatível com os resultados de composição apresentados na Tabela 31 do Apêndice D. Além de trioleína, com porcentagem molar próxima de 44 %, a Tabela 31 do Apêndice D indica a presença de quantidades apreciáveis de compostos de mesmo tamanho de cadeia carbônica, mas com maior grau de insaturação,

como OOLi e OLiLi, juntos perfazendo cerca de 19% em porcentagem molar, assim como compostos de grau de insaturação similar ao da trioleína, mas com menor cadeia carbônica, como POLi, PLiLi, PLeP, juntos gerando um porcentagem molar próxima a 16%. Tanto os primeiros compostos, como os do segundo tipo, apresentam menores temperaturas de fusão do que a trioleína.

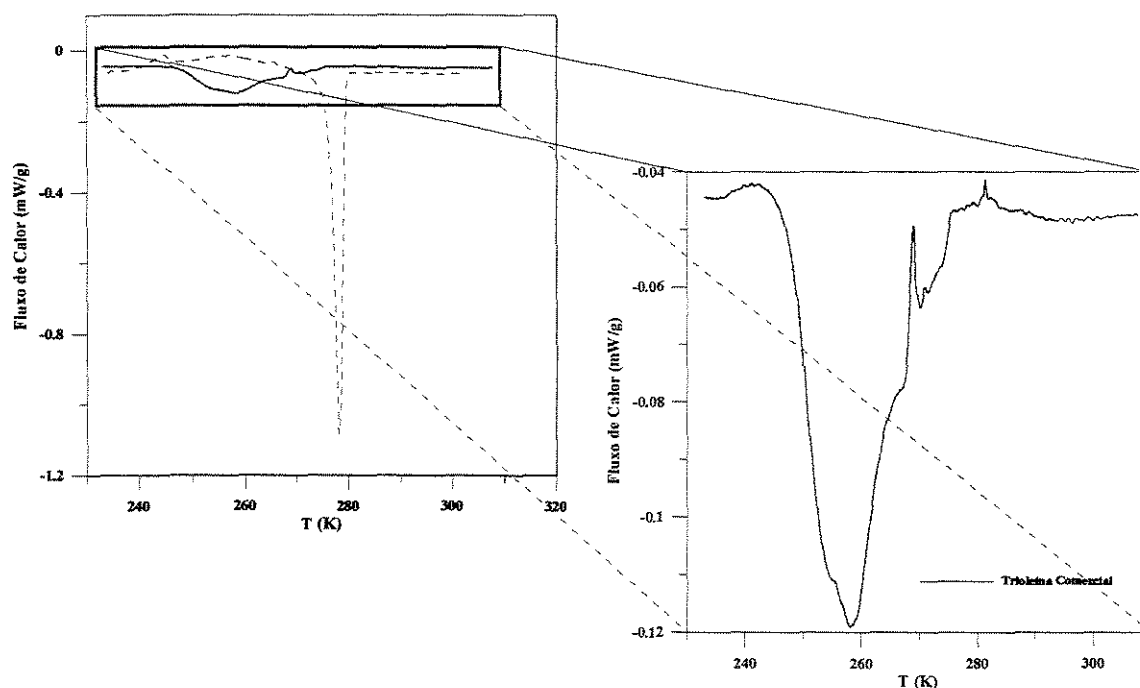


Figura 62 - Curvas térmicas diferenciais obtidas para a trioleína pura (-----) e comercial (———).

Na Figura 63 apresenta-se a curva térmica diferencial para o óleo de palma. Nota-se que em praticamente toda a região contida no gráfico está ocorrendo fusão de componentes, fruto da grande diversidade de triglicerídeos presentes, boa parte saturados ou com baixo grau de insaturação (por exemplo, PPP, PPS, POP e POS, juntos responsáveis por cerca de 42% do óleo) ou então com maior grau de insaturação mas de menor tamanho que a trioleína (por exemplo, POO e POLi, responsáveis por outros 34%). Por isso a maior parte da fusão (a maior área da curva térmica diferencial) ocorre a temperaturas

superiores a 278,43 K, a qual corresponde à fusão da trioleína, mas estende-se até valores abaixo desta temperatura.

Uma espalhamento um pouco menor pode ser observado no caso do óleo de arroz (Figura 64). Neste caso parece existir duas regiões principais de picos, uma com máximo de temperatura próximo a 265 K e outro com o máximo próximo a 250 K, ambas situadas abaixo do ponto de fusão da trioleína. A exemplo da trioleína comercial, observa-se no óleo de arroz a presença de um conjunto de compostos de grau de insaturação similar ao da trioleína, mas com cadeia carbônica menor, como PLiP, PLeP, POO, POLi, PLiLi. PLiLe, juntos perfazendo uma concentração próxima a 45%, e de um outro conjunto de triglicerídeos de cadeia carbônica similar à da trioleína, mas com maior grau de insaturação, como OOLi, OLiLi e LiLiLi, correspondendo a cerca de 38% do óleo. A diferença em relação à trioleína comercial é que justamente a presença deste triglicerídeo (OOO) no óleo de arroz é comparativamente menor (cerca de 8,5%). Talvez pela menor quantidade deste triglicerídeo é que aqueles dois conjuntos de componentes aparecem provavelmente separados em dois picos relativamente distintos na curva térmica diferencial, ao contrário do que acontece no caso da trioleína comercial.

Uma comparação das quatro curvas térmicas diferenciais dos reagentes comerciais usados neste trabalho pode ser visto na Figura 65, permitindo um melhor entendimento dos argumentos apresentados acima e da complexidade das fases líquidas selecionadas para a continuidade desta pesquisa.

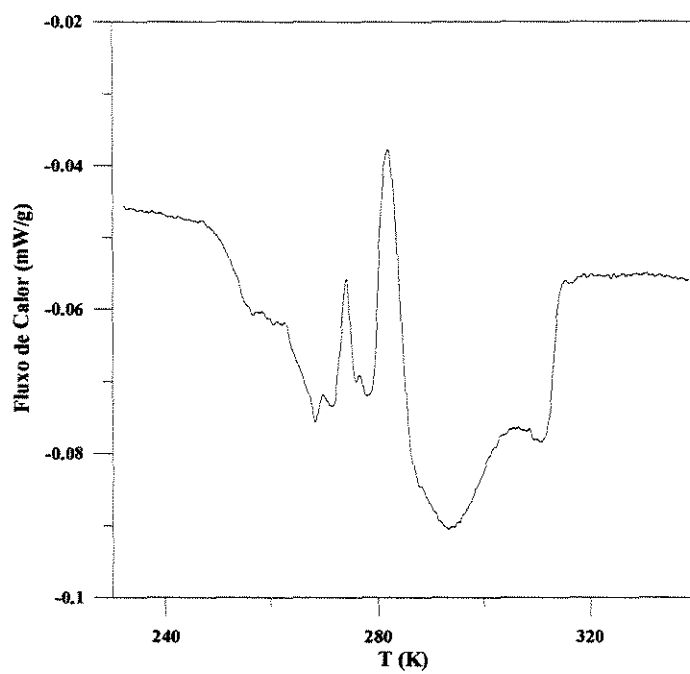


Figura 63 - Curva térmica diferencial para o óleo de palma.

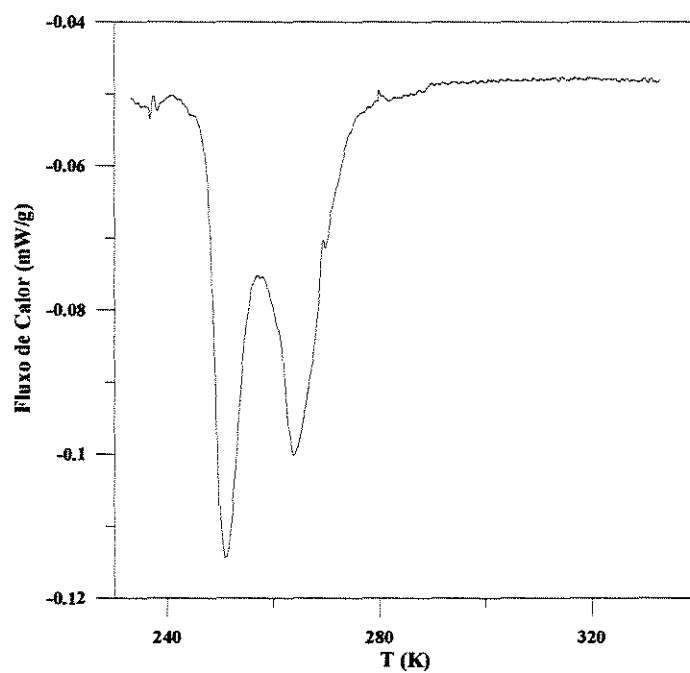


Figura 64 - Curva térmica diferencial para o óleo de farelo de arroz.

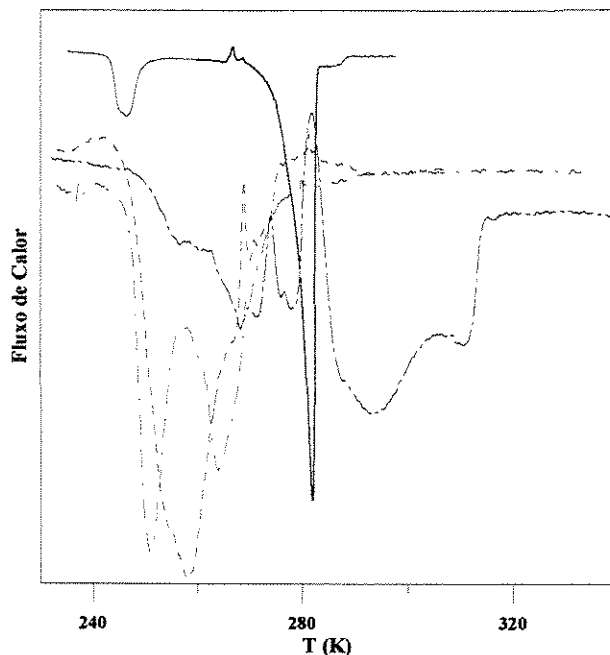


Figura 65 - Curvas térmicas diferenciais para os reagentes comerciais. — Ácido oléico comercial; - - - Trioleína comercial; — Óleo de palma; . . . Óleo de farelo de arroz.

4.2.7.2 Diagramas de equilíbrio para os sistemas complexos

Os sistemas complexos investigados foram constituídos por um dos reagentes comerciais discutidos no item anterior e por um composto graxo saturado de elevado ponto de fusão. O objetivo era garantir uma elevada complexidade para a fase líquida, com forte impacto sobre os coeficientes de atividade do soluto, mas ao mesmo tempo permitir uma relativa simplicidade da fase sólida. Isto pode ser garantido pela seleção de um composto graxo de elevado ponto de fusão como soluto, de forma que para uma boa faixa de temperatura aquele composto se cristaliza, sem que os compostos de ponto de fusão mais elevados presentes nos reagentes comerciais também se cristalizem. Adicionalmente o grau de complexidade da fase líquida pode servir como um teste mais rigoroso quanto à capacidade preditiva do método *UNIFAC*.

Nas Figuras 66 a 69 encontram-se os diagramas de equilíbrio dos sistemas complexos investigados neste trabalho. Empregando-se as composições fornecidas na Tabela 31 do Apêndice D calculou-se também as

curvas de equilíbrio preditas pelo modelo *UNIFAC*. Como se observa pelas figuras os resultados de predição com o *UNIFAC* líquido-vapor foram realmente muito bons, a despeito da complexidade das fases líquidas destes sistemas e de todas as simplificações necessárias para estes cálculos. Vale enfatizar que os sistemas apresentam uma grande variedade de compostos e diversidade de concentrações, incluem ácidos graxos insaturados e triglicerídeos mistos e insaturados em sua fase líquida. Os triglicerídeos considerados foram somente os principais isômeros, mas os resultados da predição indicam que a metodologia utilizada pode realmente permitir uma boa base de cálculo no projeto de processos de cristalização.

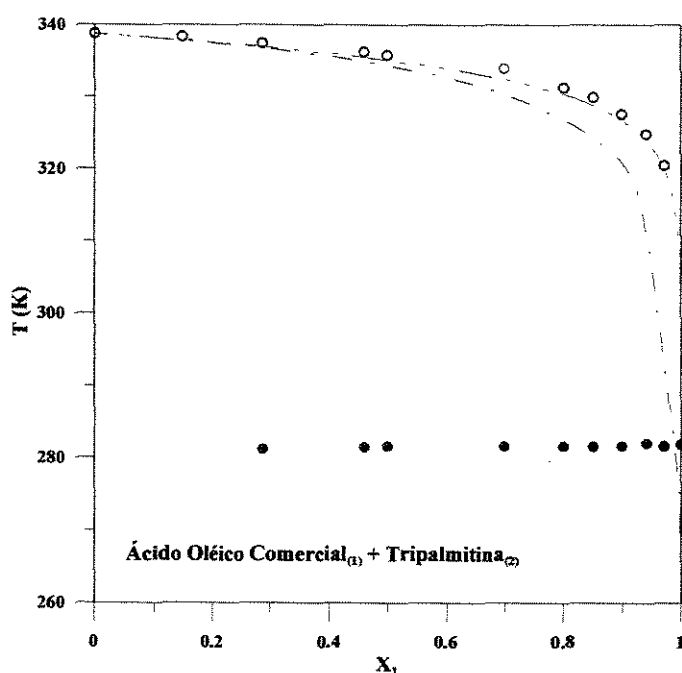


Figura 66 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido oléico comercial + tripalmitina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutética; — . — *UNIFAC* (líquido-líquido); — . . . *UNIFAC* (líquido-vapor).

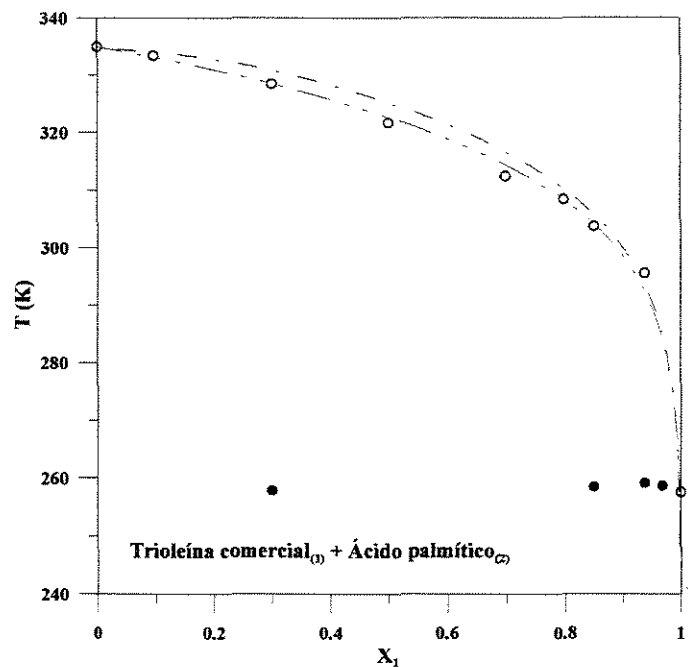


Figura 67 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema trioleína comercial + ácido palmítico. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético; - - - UNIFAC (líquido-líquido); — · — UNIFAC (líquido-vapor).

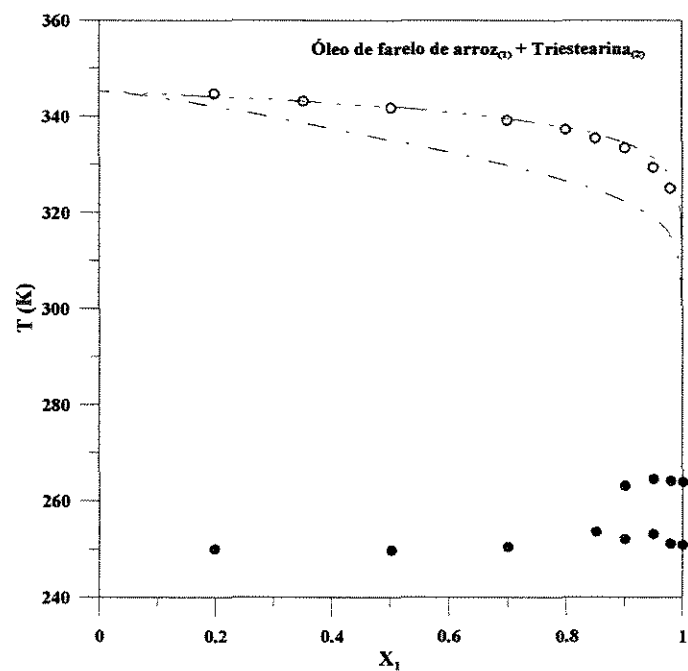


Figura 68 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz + triestearina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético/transição; - - - UNIFAC (líquido-líquido); — · — UNIFAC (líquido-vapor).

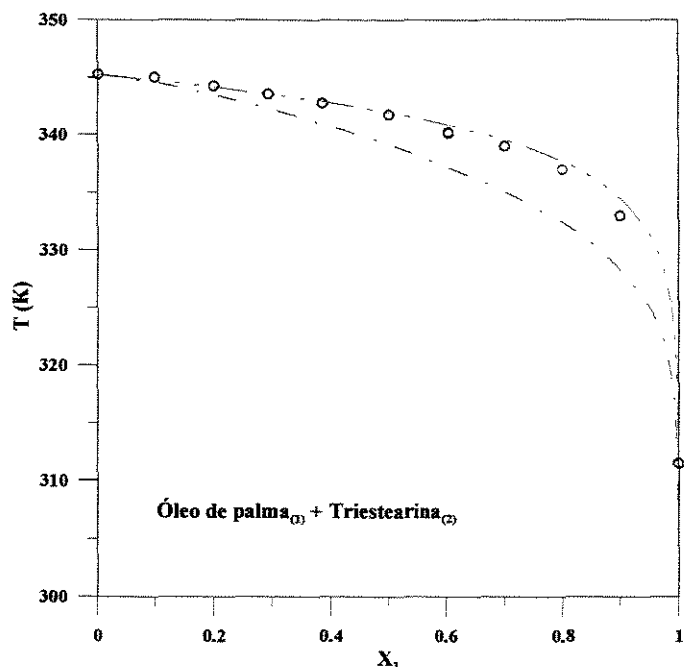


Figura 69 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema óleo de palma + triestearina. ○ Temperatura de fusão; — — — *UNIFAC* (líquido-líquido); — . . . *UNIFAC* (líquido-vapor).

Confirmando alguns resultados ruins de predição obtidos para os sistemas binários, o *UNIFAC* líquido-líquido também não funcionou bem no caso dos sistemas complexos, com predições na maioria dos casos bem abaixo dos valores experimentais medidos para a curva da fase líquida. A diferença dos resultados calculados pelos dois conjuntos distintos de parâmetros para o modelo *UNIFAC* pode ser melhor compreendida através de uma comparação dos valores de coeficientes de atividade preditos pelo modelo nos dois casos. As Figuras 70 e 71 apresentam os coeficientes de atividade do soluto (composto 2) nos quatro sistemas, segundo os cálculos do *UNIFAC* empregando os dois conjuntos distintos de parâmetros. Como se observa o *UNIFAC* líquido-líquido prediz desvios da idealidade bem mais pronunciados do que o *UNIFAC* líquido-vapor. A partir dos resultados experimentais pode-se concluir que estes desvios são de fato menos acentuados e provavelmente mais próximos dos valores calculados pelo *UNIFAC* líquido-vapor.

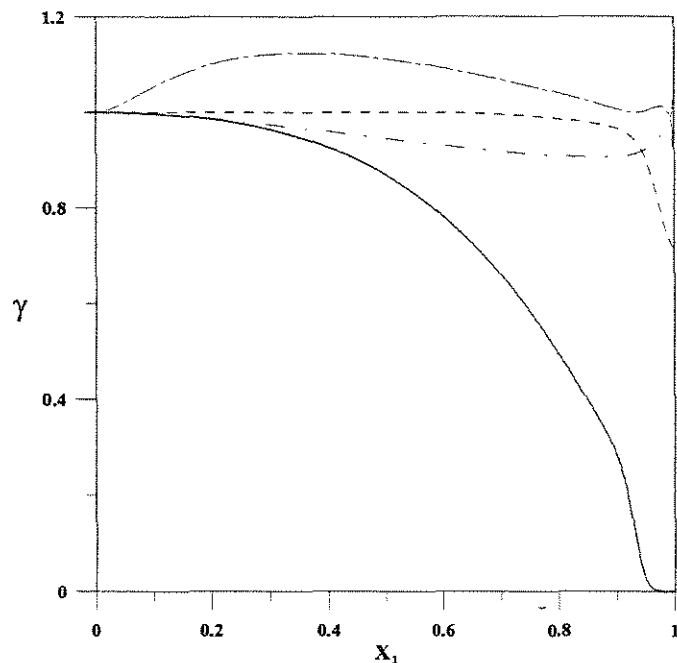


Figura 70 - Coeficiente de atividade do soluto (composto 2), calculado pelo *UNIFAC* para os sistemas ácido oléico comercial⁽¹⁾ + tripalmitina⁽²⁾ (—— líquido-líquido; - - - - líquido-vapor) e trioleína comercial⁽¹⁾ + ácido palmítico⁽²⁾ (—— líquido-líquido; - . - . líquido-vapor).

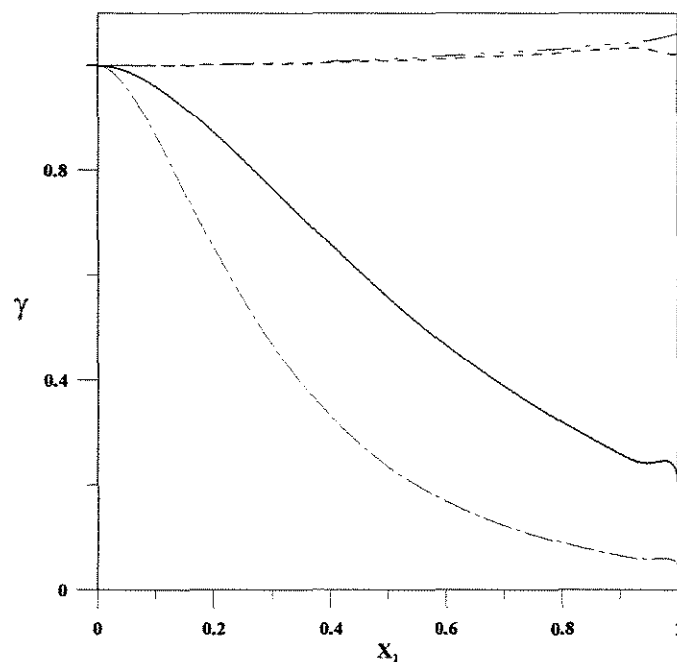


Figura 71 - Coeficiente de atividade do soluto (composto 2), calculado pelo *UNIFAC* para os sistemas óleo de palma⁽¹⁾ + triestearina⁽²⁾ (—— líquido-líquido; - - - - líquido-vapor) e óleo de farelo de arroz⁽¹⁾ + triestearina⁽²⁾ (—— líquido-líquido; - . - . líquido-vapor).

5 Géis graxos

Um resultado obtido no presente trabalho e que não constava dos seus objetivos originais foi a constatação da existência de alguns sistemas graxos com a capacidade de formar géis. A formação de géis a partir de moléculas orgânicas de baixa massa molecular tem recebido muita atenção recentemente, com diversos artigos apresentando compostos capazes de dar origem a tais estruturas (ABDALLAH e WEISS, 2000a , 2000b ; ABDALLAH et al., 2000; CLAVIER et al., 1999), os assim denominados gelificantes¹³ orgânicos de baixa massa molecular, ou em inglês *low molecular mass organic gelators*, conhecidos pela sigla LMOG.

Na Tabela 7 os sistemas graxos investigados neste trabalho são classificados quanto à detecção ou não da formação de géis orgânicos. O padrão observado foi o seguinte: em todos os sistemas constituídos por compostos com grande diferença de pontos de fusão, se o composto de temperatura de fusão mais elevada fosse um ácido graxo obtinha-se géis orgânicos à temperatura ambiente, desde que determinadas concentrações dos componentes fossem respeitadas; ou seja, à medida que o primeiro composto a se cristalizar fosse um ácido graxo, o líquido remanescente era aprisionado na rede de cristais gerada por aquele composto. Estas situações ocorreram normalmente para sistemas compostos por um ácido graxo saturado e por um triglicerídeo insaturado ou ácido graxo insaturado, com a exceção, indicada na Tabela 7, do sistema com tricaprilina, o qual também deu origem a um gel, pois, embora se trate um triglicerídeo saturado, tal composto é uma substância de cadeia curta e, portanto, líquida à temperatura ambiente. Alguns sistemas constituídos por compostos graxos saturados, por exemplo ácidos cáprico + esteárico, podem eventualmente também serem capazes de formar géis; no entanto, isto teria

¹³ A palavra gelificante é empregada no sentido de agentes químicos capazes de formar géis.

que ser detectado a temperaturas superiores à ambiente, já que nesta última situação tal sistema esteve, em todas as concentrações investigadas, sempre totalmente solidificado.

Os géis formados parecem apresentar as características comuns à gelificação de líquidos orgânicos, a saber, a auto-agregação das moléculas do gelificante, capaz de gerar uma rede tridimensional na qual são aprisionadas as moléculas do solvente. Assim, embora em nível microscópico se trate de um sistema heterogêneo, composto por duas fases em diferentes estados de agregação e contendo uma grande quantidade de líquido, a nível macroscópico o sistema se assemelha a um sólido com certa homogeneidade e rigidez. A estrutura tridimensional formada se baseia normalmente em cristais com certa capacidade de auto-agregação, encapsulando o líquido e inibindo sua fluidez, o que tanto dificulta a separação de fases, como também evita a queda e escoamento desta estrutura do fundo do recipiente quando o mesmo é invertido. Estas características macroscópicas são descritas em detalhe nas bibliografias mencionadas anteriormente e foram todas observadas no presente caso. Fotografias com microscopia ótica realizadas em alguns dos sistemas investigados sugerem a existência de uma estrutura organizada dos cristais formados, capaz de gerar aqueles comportamentos macroscópicos, como se pode observar através das Figuras 72 a 78. Alguns rápidos ensaios reológicos foram feitos com uma amostra de gel orgânico obtido neste trabalho (tricaprilina + ácido mirístico). Apesar de não se obter um resultado conclusivo, estes ensaios mostraram um comportamento da mistura que se assemelha ao comportamento observados nos géis comuns.

Vale observar que as características descritas acima só foram observadas nos casos em que um ácido graxo era o composto de maior ponto de fusão, sugerindo provavelmente que o grupo carboxila, com sua capacidade de gerar pontes de hidrogênio, é um elemento chave para o entendimento do

fenômeno no presente caso. De fato, embora pesquisas recentes venham sugerindo a possibilidade de que uma gama variada de interações moleculares sejam capazes de dar origem a tais comportamentos, costuma-se freqüentemente associar a formação de géis orgânicos à presença de forças intermoleculares fortes, tais como pontes de hidrogênio ou atrações eletrostáticas (ABDALLAH e WEISS, 2000a). Por fim, é necessário considerar que o estudo acerca deste tipo de comportamento observado em alguns dos sistemas investigados no presente trabalho deve ser ainda bastante aprofundado, mesmo porque trata-se de um assunto que vem despertando atenção da literatura científica recente, como as publicações acima parecem indicar.

Tabela 7 - Formação de géis orgânicos graxos.

Componente 1	Componente 2	Formação de gel orgânico	
		Detectada	Não detectada
Ácido cáprico	Ácido láurico		
Ácido cáprico	Ácido mirístico		
Ácido cáprico	Ácido palmítico		
Ácido cáprico	Ácido esteárico		
Ácido mirístico	Ácido palmítico		
Ácido oléico	Ácido cáprico		
Ácido oléico	Ácido esteárico		
Ácido oléico	Ácido elaídico		
Ácido linoléico	Ácido oléico		
Tricaprilina	Ácido mirístico		
Ácido palmítico	Triestearina		
Trilinolenina	Ácido esteárico		
Ácido linoléico	Triestearina		
Tripalmitina	Triestearina		
Trioleína	Tripalmitina		
Ácido oléico comercial	Triestearina		
Trioleína comercial	Ácido palmítico		
Óleo de arroz	Triestearina		
Óleo de palma	Triestearina		



Figura 72 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina⁽¹⁾ + ácido mirístico⁽²⁾ a $X_1 \approx 0,80$ (corresponde a $W_2 \approx 0,11$, concentração em fração mássica de ácido mirístico).

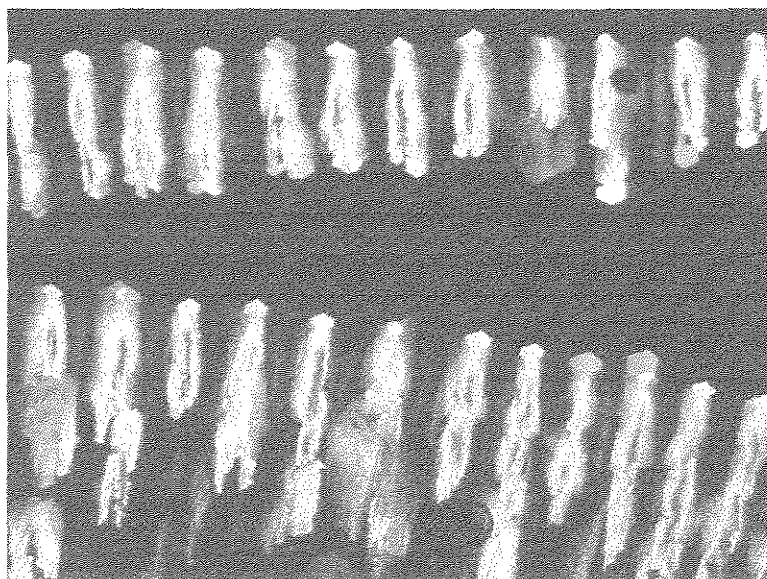


Figura 73 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina⁽¹⁾ + ácido mirístico⁽²⁾ a $X_1 \approx 0,80$.

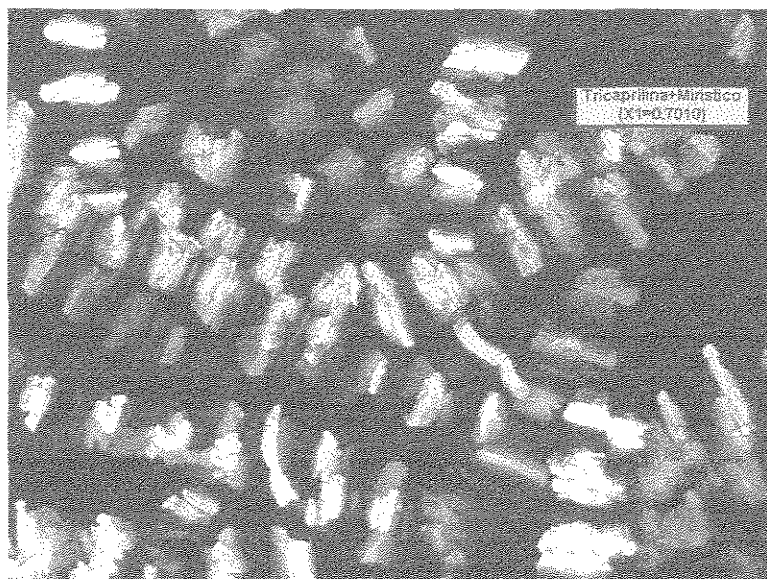


Figura 74 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina⁽¹⁾ + ácido mirístico⁽²⁾ a $X_1 \cong 0,70$.

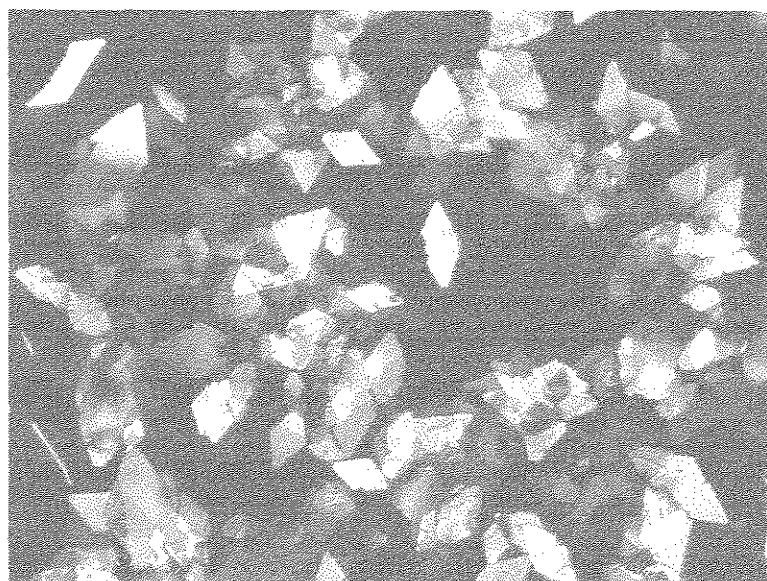


Figura 75 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina⁽¹⁾ + ácido mirístico⁽²⁾ a $X_1 \cong 0,60$.



Figura 76 - Microfotografia de gel orgânico composto por tricaprilina⁽¹⁾ + ácido mirístico⁽²⁾ a $X_1 \cong 0,60$.

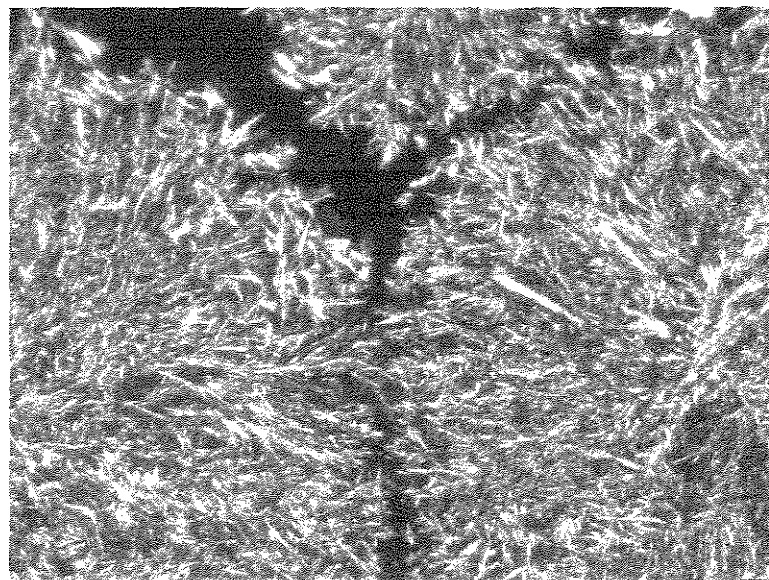


Figura 77 - Microfotografia de gel orgânico composto por ácido oléico⁽¹⁾ + ácido cáprico⁽²⁾ a $X_1 \cong 0,30$.

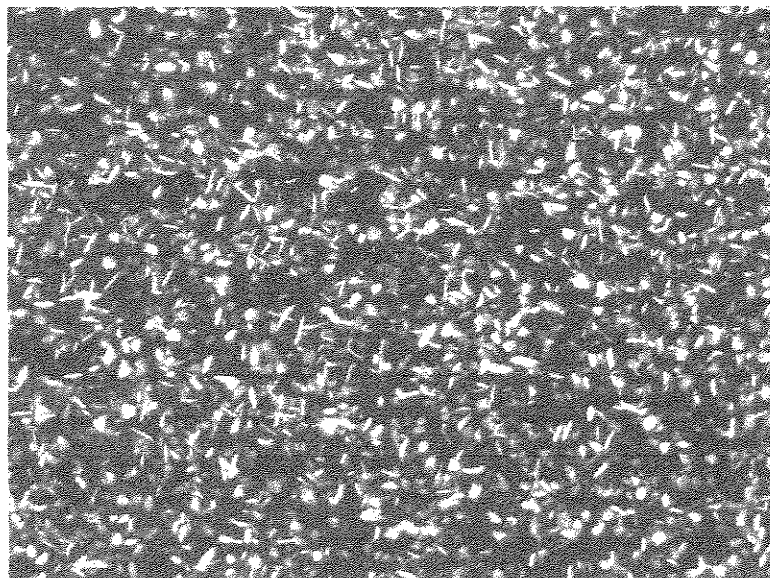


Figura 78 - Microfotografia de gel orgânico composto por trilinolenina⁽¹⁾ + ácido esteárico⁽²⁾ a $X_1 \cong 0,83$.

6 Conclusões e sugestões

Analisando-se os diagramas de fases sólido-líquido obtidos neste trabalho, pode-se concluir que o emprego da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial mostrou-se uma ferramenta bastante poderosa para a obtenção dos mesmo. Entretanto, alguns cuidados devem ser tomados ao se utilizar a técnica, como visto no tópico 3.2. Dentre as principais precauções tomadas, destacam-se:

- calibração com substância padrão adequada;
- determinação de procedimentos e condições operacionais ideais, fazendo uma avaliação do sinal de saída do *DSC* em relação à quantidade de amostra e taxa de aquecimento. Para os sistemas graxos, a quantidade de massa ideal se situou entre 4×10^{-6} e 8×10^{-6} kg, com taxa de aquecimento de $1,7 \times 10^{-2}$ K/s;
- Escolha de uma região na curva térmica diferencial característica e representativa dos eventos térmicos ocorridos na amostra. Para os sistemas em estudo, foi observado que os picos das curvas apresentavam as condições necessárias para esta análise;
- Tratamento matemático, quando necessário, para uma correção de possíveis distorções sobre a curva térmica diferencial, provenientes da inércia térmica do sistema.

Os desvios experimentais obtidos, assim como a repetitividade dos experimentos, foram determinados empregando o índio metálico e alguns sistemas graxos. Os resultados encontrados se mostraram dentro de limites aceitáveis. A comparação dos diagramas de fases obtidos com a técnica de *DSC* (ácido cáprico + ácido láurico e ácido mirístico + ácido palmítico), mostrou uma

boa concordância com os dados encontrados na literatura, tanto qualitativamente, como quantitativamente, indicando a boa qualidade da metodologia empregada.

Foi avaliada uma técnica relativamente recente empregada na determinação experimental de diagramas de fases sólido-líquido partindo de poucas medidas experimentais, proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998). A técnica apresentou algumas restrições quanto ao seu uso, destacando-se:

- Necessidade de uma escolha adequada do ponto experimental a ser empregado na elaboração do diagrama de fases;
- É altamente recomendável que a técnica seja aplicada apenas em sistemas que possuem uma diferença entre os pontos de fusão dos seus componentes puros superior a 70 K, ou que formem picos distintos e bem definidos ;
- A técnica possui uma faixa de aplicabilidade restrita a pequenas porções do diagrama;

A técnica de *DSC* também mostrou uma grande vantagem em relação a outras metodologias para a obtenção dos diagramas de equilíbrio sólido-líquido: outras regiões dos diagramas de fase podem ser determinadas através dos eventos térmicos detectados pelo equipamento durante alguma transição no sistema como, por exemplo, transições polimórficas.

Durante este trabalho, mediu-se uma quantidade extensa de dados de equilíbrio sólido-líquido, incluindo sistemas graxos com diversos componentes encontrados em óleos e gorduras, cobrindo uma grande variedade de misturas em termos de classe dos compostos (ácidos graxos ou triglicerídeos), tamanhos

de cadeia (compostos graxos maiores e menores) e ocorrência de insaturações (compostos graxos saturados e insaturados). Observou-se que em sistemas compostos por ácidos graxos saturados, a formação do ponto peritético é deslocada para regiões próximas ao ponto eutético à medida que aumenta a diferença entre o número de carbono dos compostos. Nos sistemas de triglicerídeos se conseguiu detectar algumas regiões com possíveis transições polimórficas.

A modelagem e predição do equilíbrio sólido-líquido ocorreu mediante a abordagem tradicional, utilizando os modelos de Margules e *UNIFAC* no cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida e, em sistemas com pontos peritéticos, empregou-se a abordagem sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995). O modelo de Margules, funcionou satisfatoriamente para todos os sistemas, descrevendo bem as regiões dos pontos peritéticos, quando aplicada juntamente com a abordagem sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995). O modelo *UNIFAC* com parâmetros líquido-vapor foi capaz de prever satisfatoriamente quase todos os sistemas, com exceção dos que possuíam pontos peritéticos, mesmo quando se empregava a metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995).

Finalmente, foi observado que determinados sistemas graxos podem formar géis orgânicos, dependendo da classe de compostos empregados na elaboração da mistura.

Apesar do esforço empregado na elaboração deste trabalho, algumas lacunas ainda ficaram por preencher, tanto na parte experimental, quanto na modelagem predição. Para continuação do trabalho, sugere-se alguns tópicos principais, abordados logo abaixo.

Estudo com novas combinações de misturas de ácidos graxos e/ou triglicerídeos, buscando verificar a influência de outros fatores na modelagem e predição dos diagrama de equilíbrio como, por exemplo, a confirmação da influência da diferença de tamanho da cadeia carbônica nos sistemas de ácido graxos para a formação do ponto peritético. Pode-se verificar a formação de pontos peritéticos com outras misturas de ácidos graxos saturados com diferença de dois ou mais carbonos entre eles e também de misturas ácidos graxos insaturados. Verificar mais detalhadamente o comportamento do diagrama para compostos graxos isômeros, como feito neste trabalho para o sistema ácido oléico e ácido elaídico. Obter diagramas com novas classes de sistemas graxos, como ácidos graxos com um maior número de insaturações do que os aqui utilizados e emprego de diglicerídeos e glicerídeos mais complexos.

Com relação à técnica experimental, deve-se procurar acoplar outros métodos de análise à técnica de *DSC* (raios-X, espectroscopia de infravermelho) para definir de maneira mais precisa os fenômenos e transformações que ocorrem na fase sólida. Dessa forma, pode-se definir e ter mais informações sobre todas as regiões dos diagramas, principalmente da fase sólida, inclusive dos diagramas obtidos neste trabalho. De posse destas informações, pode-se aplicar um tratamento mais rigoroso ao fenômeno da cristalização e sua modelagem, por exemplo, incorporando aos modelos os termos relacionados as entalias de transição sólido-sólido.

A técnica proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998), deve ser reavaliada com um maior cuidado, procurando minimizar os efeitos de inércia térmica do sistema, para que se tente aumentar a faixa de aplicação no diagrama de fases.

Com relação à modelagem e predição, espera-se que uma avaliação sobre a influência da fase sólida nos modelos seja levada em conta,

principalmente naqueles sistemas que apresentam pontos peritéticos. A abordagem de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) deve ser reavaliada utilizando modelos mais consistentes para o coeficiente de atividade da fase sólida (UNIQUEAC, por exemplo). Este procedimento poderá levar a uma melhor representação destes sistemas quando se aplica o modelo *UNIFAC* para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida. Outros modelos *UNIFAC* (Dortmund, por exemplo), podem ser avaliados na predição dos diagramas, assim como diferentes modelos para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida.

Os sistemas formam géis orgânicos têm despertado um grande interesse na comunidade científica. O estudo acerca dos sistemas graxos que formam estes compostos deve ser aprofundado, procurando caracterizar melhor este fenômeno, bem como determinar novas possíveis combinações de substâncias que proporcionem o surgimento destes géis.

O uso da técnica de *DSC* para a aquisição de diagramas de fases sólido-líquido em compostos orgânicos abre um leque muito grande de atividades de pesquisas que podem e devem ser desenvolvidas. Estudos sobre a técnica (básicos e rebuscados) surgem continuamente no meio científico e, espera-se, a tornem cada vez mais confiável, precisa e usual. Assim, almeja-se que os trabalhos desenvolvidos com esta técnica apresentem, de maneira detalhada, as condições e metodologias ideais de operação a que forem submetidos, tendo em vista que as características dos sistemas influenciam diretamente a precisão da técnica.

7 Referências bibliográficas

- ABDALLAH, D.J., SIRCHIO, S.A., WEISS, R.G. Hexatriacontane organogels. The first determination of the conformation and molecular packing of a low-molecular-mass organogelator in its gelled state. *Langmuir*. v.16, p.7558-7561, 2000.
- ABDALLAH, D.J., WEISS, R.G. n-Alkanes gel n-alkanes (and many other organic liquids). *Langmuir*. v.16, p.352-355, 2000a.
- ABDALLAH, D.J., WEISS, R.G. The quest for the simplest possible organogelators and some properties of their organogels. *J. Braz. Chem. Soc.* v.11, n. 3, p.209-218, 2000b.
- ANTONIOSI FILHO, N.R., MENDES, O.L., LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Chromatographia*. v.40, p.557-562, 1995.
- ARII, T., KISHI, A., KOBAYASHI, Y. A new simultaneous apparatus for X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry (XRD-DSC). *Thermochimica Acta*. v.325, p.151-156, 1999.
- BAKKER, B.H, VAN PUTTE, K.P.A.M. *JAACS*, n.64, p.1138, 1987.
- BARBOSA, D., DOHERTY, M.F. The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams. *Chem. Eng. Sci.* v.43, p.529-540, 1988.
- BARFORD, N.C. *Experimental measurements: precision, error and truth*. Chichester : J. Wiley, 2. ed, 1985.

- BRUIN S. Phase equilibria for food product and process design. *Fluid Phase Equilibria*. v.58-160, p.657-671, 1999.
- BUNJES, H. WESTESEN, K., KOCH, M.H.J. Crystallization tendency and polymorphic transitions in triglyceride nanoparticles. *International journal of Pharmaceutics*. v.129, p.159-173, 1996.
- CASTRO, C.A.N., LOURENÇO, M.J.V, SAMPAIO, M.O. Calibration of a DSC: its importance for the traceability and uncertainty of thermal measurements. *Thermochimica Acta*. v.347, p.85-91, 2000.
- CHAPMAN, D. The polymorphism of glycerides. *Chemical Reviews*. v.62,n.5, p.433-456, 1962.
- CHEN, D., GREEN, A., DOLLIMORE, D. DSC: the importance of baseline calibration. *Thermochimica Acta*. v.284, p.429-433, 1996.
- CLAVIER, G., MISTRY, M., FAGES, F., POZZO, J. Remarkably simple small organogelators: di-*n*-alkoxy-benzene derivatives. *Tetrahedron Letters*. v.40, p.9021-9024, 1999.
- COUTINHO, J. A. P.; ANDERSEN, S. I. STENBY, E. H. Solid-liquid equilibrium of n-alkanes using the chain delta lattice parameter model. *Fluid Phase Equilibria*. v.117, p.138-145, 1996.
- COUTINHO, J. A. P.; RUFFIER-MERAY, V. A new method for measuring solid-liquid equilibrium phase diagrams using calorimetry. *Fluid Phase Equilibria*. v.148, p.147-160, 1998.
- COUTINHO, J.A.P., RUFFIER-MERAY, V., CALANGE, S. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v.75, p.1075-1079, 1997.

ELISABETTINI, P., DESMEDT, A., DURANT, F. Polymorphism of stabilized and nonstabilized tristearin, pure and in the presence of food emulsifiers. *JAACS*. v.73, n.2, p.187-192, 1996.

FREDENSLUND A., JONES, R.L., PRAUSNITZ, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*. v.21, p.1086-1099, 1975.

FURTADO, M. R. O azeite-de-dendê conquista o mundo. *Química e Derivados*. p.16-23, 1997.

GALLIS, H.E., BOUGRIOUA, F., OONK, H.A.J., VAN EKEREN, P.J., VAN MILTENBURG, J.C. Mixtures of d- and l-carvone: I. Differential scanning calorimetry and solid-liquid phase diagram. *Thermochimica Acta*. v.274, p.231-242, 1996.

GMEHLING, J. KREUTZ, J. JOH, R. Measurement and prediction of ternary solid-liquid equilibria. *Journal of Chemical Engineering Data*. v.42, p.886-889, 1997.

GMEHLING, J., RÖPKE, T., LOHMANN, J. Solid-liquid equilibria of several binary systems with organic compounds. *Journal of Chemical Engineering Data*. v.43, n.5, 1998.

GMEHLING, J., ROSE, C., JOH, R., JAKOB, A., Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds. *Fluid Phase Equilibria*. v.113, p.117-126, 1995.

- GMELIN, E., SARGE, S.M. Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters. *Thermochimica Acta*. v.347, p.9-13, 2000.
- HAASE, R., SCHÖNERT, H. *Solid-liquid equilibrium*. Oxford: Pergamon, 1969.
- HANSEN, H.K, RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., SCHILLER, M., GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by *UNIFAC* group contribution. 5. revision and extension. *IEC Res*. v.30, n.10, p.2352-2355, 1991.
- HARTMAN, L; ESTEVES, W. *Tecnologia de óleos e gorduras*. São paulo: Secretaria de Estado da Industria, Comercio, Ciencia e Tecnologia, 1982.
- HERNQVIST, L. Polymorphism of triglycerides a crystallographic Review. *Food Structure*. v.9, p.39-44, 1990.
- HÖHNE, G; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H. J. *Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners*. Berlin: Springer, 1996.
- HUANG, C.-C., CHEN, Y.-P. Measurements and model prediction of the solid-liquid equilibria of organic binary mixtures. *Chemical Engineering Science*. v.55, p.3175-3185, 2000.
- LEE, M., CHANG, Y., LIN, H., CHEN, C. Solid-liquid equilibria for 4-methoxyphenol with catechol, ethylenediamine, or piperazine. *J. Chem. Eng. Data*. v.42, p.249-362, 1997.
- LEITE, F. *Validação em análise química*. Campinas, SP: editora Átomo, 1998.

- LOHMAN, J., GMEHLING, J. Solid-liquid equilibria for seven binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* v.46, p.333-336, 2001.
- LUPIS, C.H.P. *Chemical Thermodynamics of Materials*. New York. North-Holland, 1983.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v.20, p.331-339, 1981.
- MARTINS, J.A., CRUZ-PINTO, J.J.C. The temperature calibration on cooling of differential calorimeters. *Thermochimica Acta.* v.332, p.179-188, 1999.
- MATSUOKA, M.; OZAWA, R. Determination of solid-liquid phase equilibria of binary organic systems by differential scanning calorimetry. *Journal of Crystal Growth.* v.96, p.596-604, 1989a.
- MATSUOKA, M.; OZAWA, R. Determination of solid-liquid phase equilibria of organic ternary eutetic mixtures by differential scanning calorimeter – the o-, m- and p-nitroaniline system. *Journal of Crystal Growth.* v.98, p.411-419, 1989b.
- MÜLLER, E.; STAGE, H. *Experimentelle vermessung von dampf-flüssigkeitsphasengleichgewichten*. Berlin: Springer, 1961.
- NIST CHEMISTRY WEBBOOK. (<http://webbook.nist.gov/chemistry>), 2002.
- NUNHEZ, J.R., MORI, M., D'ÁVILA, S.G., Fitting thermodynamic data using the modified spline technique. *Computers & Chemical Engineering.* v.17, n.11, p.1091-1099, 1993.

NÝVLT, J. *Solid-liquid phase-equilibria*. Amsterdam: Elsevier, 1977.

PAUNOVIC, I., MEHROTRA, A.K. Liquid-solid phase transformation of $C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{58}$ and $C_{41}H_{84}$ and their binary and ternary mixtures. *Thermochimica Acta*. v.256, p.27-38, 2000.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. A. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 2 ed. New Jersey:: Prentice-Hall, 1986.

RICHARDSON, M.J. Quantitative aspects of differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*. v.300, p.15-28, 1997.

SAITO, S., SHIBUYA, H., SUSUKI, Y. YAMAGUCHI, K., ARAI, K. Measurement and prediction of solid-liquid phase equilibria of organic compound mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. v.82, p.397-405, 1993.

SARGE, S.M., HÖHNE, G.W.H., CAMMENG, H.K., EYSEL, W., GMELIN, E. Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode. *Thermochimica Acta*. v.361, p.1-20, 2000.

SHALAEV, E.Y., STEPONKUS, P.L. Correction on the sample weight in hermetically sealed DSC pans. *Thermochimica Acta*. v.345, p.141-143, 2000.

SHIBUYA, H., SUZUKI, Y., YAMAGUCHI, K., ARAI, K., SAITO, S. Measurement and prediction of solid-liquid phase equilibria of organic compound mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. v.82, p.397-405, 1993.

SINGH, S.K. JALALI, A.F., ALDÉN, M. Modulated temperature differential scanning calorimetry for examination of tristearin polymorphism: I. effect of operational parameters. *JAOCs*. v.76, n.4, p.499-505, 1999.

- SLAUGHTER, D.; DOHERTY, M. F. Calculation of solid-liquid equilibrium and crystallization paths for melt crystallization processes. *Chemical Engineering Science*. v.50, n.11, p.1679-1694, 1995.
- SPEYER, R. F. *Thermal analysis of materials*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994.
- TAVARES, E.C., MARCELINO, S.I.S, CHIAVONE-FILHO, O., SOUZA, C.P. Determination of salt solubility data for ternary aqueous systems with a quasiisothermic thermometric technique. *Thermochimica Acta*. v.328, n.1-2, p.253-258, 1999.
- TIMMS, R.E. Phase Behaviour of fats and their mixtures. *Prog. Lipid Res.* v.23, p.1-38, 1984.
- UNG, S., DOHERTY, M.F. Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. *Chemical Engineering Science*. n.1, p.23-48, 1995.
- WESDORP, L. H. *Liquid-multiple solid phase equilibria in fats – theory and experiments*. Delft: Technische Universiteit Delft, 1990.
- WITTIG, R., CONSTANTINESCU, D., GMEHLING, J. Binary solid-liquid equilibria of organyc systems containg ϵ -caprolactone. *J. Chem. Eng. Data*. v.46, p.1490-1493, 2001.
- WON, K. W. Thermodynamic model of liquid-solid equilibria equilibria for natural fats and oils. *Fluid Phase Equilibria*. v.82, p.261-273, 1993.

YOUNG, P.H., SCHALL, C.A. Cycloalkane solubility determination through differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*. v.367-368, p.387-392, 2001.

ZHANG, L., GUI, Q., LU, X., WANG, Y. SHI, J., LU, B. Measurement of solid-liquid by a flow-cloud-point method. *J. Chem. Eng. Data*. v.43, p.32-37, 1998.

Apêndice A - Dados experimentais de calibração

Tabela 8 - temperaturas de fusão de várias amostras utilizadas para calibração

Amostra	Água (K)	Ácido benzóico (K)	Índio (K)
1	272,9	395,37	430,95
2	272,79	395,52	430,11
3	272,63	395,78	430,16
4	272,72	395,83	430,16
5	273,03	395,85	430,24
6	273,29	395,58	430,02

Apêndice B - Dados experimentais de equilíbrio

Tabela 9 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico₍₁₎ + ácido láurico₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/perit}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição}} \text{ (K)}$
0	316,65		
0,0977	314,57	295,84	298,47
0,2060	311,52	296,01	298,84
0,2989	308,66	296,53	299,07
0,3986	304,79	296,72	299,23
0,4457	302,80	292,87	297,25
0,5131	297,15	293,08	
0,5530	296,77	293,02	
0,5986	296,31	293,97	
0,6529	295,33	294,13	
0,7003	294,69		
0,7516	294,35		
0,7990	297,74	294,15	
0,9015	301,69	293,04	
1	303,98		

Tabela 10 - Dados experimentais obtidos para o sistema ácido mirístico₍₁₎ + ácido palmítico₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/perit}} \text{ (K)}$
0	335,02	
0,1010	334,06	
0,1510	332,85	320,66
0,2020	331,84	320,88
0,2517	330,49	320,98
0,3027	329,41	321,25
0,3491	328,02	321,51
0,4002	325,98	321,22
0,4499	322,51	321,29
0,5023	321,73	319,11
0,5505	321,12	318,66
0,6044	320,93	319,11
0,6498	320,17	
0,6984	319,76	
0,7203	320,28	
0,8499	323,89	
0,9004	325,38	
1	327,07	

Tabela 11 - Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico⁽¹⁾ + ácido mirístico⁽²⁾

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/peri}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição1}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição2}} \text{ (K)}$
0	327,07			
0,0986	325,01		295,03	300,08
0,1968	322,48	304,51	295,99	300,59
0,2997	319,77	304,97	296,34	300,99
0,3985	316,56	305,22	296,18	301,17
0,4979	311,32	305,51	295,54	301,33
0,6490	304,75	297,18	295,67	301,48
0,6996	300,29	297,29		
0,7992	296,78			
0,8475	296,85			
0,9013	297,24			
0,9013	296,95			
0,9503	302,30	296,61	288,24	299,87
0,9503	302,30		296,61	300,71
1	303,98			

Tabela 12 - Dados experimentais obtidos para o sistema
ácido cáprico⁽¹⁾ + ácido palmítico⁽²⁾

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/peri}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição}} \text{ (K)}$
0	335,02		
0,1207	332,88	298,00	
0,1981	331,23	298,41	302,74
0,2993	328,88	298,63	303,16
0,3991	326,06	298,98	303,53
0,5032	322,75	299,16	303,7
0,5998	317,99	299,28	304,51
0,7043	313,48	299,53	305,48
0,7043	299,53		305,48
0,7496	310,13	300,06	306,16
0,7937	304,60	300,44	
0,8484	299,29	299,29	
0,8484	299,41	299,41	
0,9009	299,72	299,72	
0,9502	302,84	299,19	
1	303,98		

Tabela 13 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico₍₁₎ + ácido esteárico₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/peri}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição1}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição2}} \text{ (K)}$
0	342,25			
0,1013	340,66	300,53		
0,1989	338,62	300,65	305,68	
0,2967	336,62	300,75	305,76	
0,3950	334,28	300,75	305,69	
0,5032	330,81	300,73	305,58	
0,5972	327,79	301,06	304,92	322,41
0,7044	324,43	301,02	304,49	321,97
0,8012	317,93	300,84	304,20	
0,9002	305,78	301,16	304,68	
0,9500	301,72			295,28
1	303,98			

Tabela 14 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido oléico₍₁₎ + ácido cáprico₍₂₎

X₁	T_{fusão} (K)	T_{eutético} (K)	T_{transição1} (K)	T_{transição2} (K)
0	303,98			
0,0997	301,08	270,05	276,55	289,74
0,2029	297,56	270,45	276,91	290,45
0,2999	289,54	270,49	278,82	283,89
0,3993	285,74	270,54	278,76	
0,5006	280,18	270,60	278,09	
0,5999	274,51	270,99		
0,6993	279,34	269,90	276,51	
0,8017	282,03			
0,8998	284,35			
0,9501	285,30			
1	286,59			268,95

Tabela 15 – Dados experimentais obtidos para o sistema
ácido oléico⁽¹⁾ + ácido esteárico⁽²⁾

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição}} \text{ (K)}$
0	342,25		
0,1032	340,83	285,95	268,92
0,2017	338,98	285,95	268,99
0,3038	336,40	286,03	269,10
0,3987	334,16	286,07	269,17
0,5017	330,79	286,3	269,33
0,6025	327,36	286,39	269,42
0,7028	322,86	286,52	269,54
0,8008	316,87	286,59	269,71
0,9000	308,29	286,63	269,71
0,9501	297,98		
1	286,59		268,95

Tabela 16 – Dados experimentais obtidos para o sistema
ácido linoléico₍₁₎ + ácido oléico₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição}} \text{ (K)}$
0		269,72	586,59
0,0997	284,73	262,06	
0,2013	282,37	262,83	
0,3000	280,22	263,15	
0,4033	277,45	263,31	269,64
0,4992	274,52	263,46	
0,6069	270,06	263,92	
0,6999	266,14	263,77	
0,7973	264,99		
0,9010	266,60		
1	267,83		

Tabela 17 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido elaídico₍₁₎ + ácido oléico₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/trans}} \text{ (K)}$
0	316,97	
0,1012	315,21	283,51
0,2061	313,24	284,15
0,3048	311,45	284,48
0,3998	309,13	284,73
0,5004	305,55	284,86
0,6008	301,26	285,02
0,6973	299,80	285,02
0,8012	294,26	285,13
0,901	285,05	
1	286,59	269,72

Tabela 18 – Dados experimentais obtidos para o sistema tricaprilina₍₁₎ + ácido mirístico₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$
0	327,07	
0,1019	325,34	282,1
0,1549	324,43	282,14
0,2031	322,82	282,31
0,2459	322,46	282,13
0,2993	321,17	282,03
0,3989	318,98	282,46
0,5241	315,49	282,51
0,6063	312,28	282,35
0,7010	306,72	282,65
0,7997	302,37	282,63
0,9015	295,64	282,56
0,9488	289,03	282,53
1	282,75	

Tabela 19 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido palmítico₍₁₎ + triestearina₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição2}} \text{ (K)}$
0	345,27		
0,0580	345,29	327,78	
0,1463	344,75	326,92	323,68
0,2325	344,35	332,24	323,83
0,2998	344,07	332,59	324,03
0,3997	343,31	332,85	323,97
0,5004	342,36	333,00	323,81
0,5999	341,31	333,20	323,57
0,6992	340,08	333,40	323,22
0,7989	337,74	333,42	323,22
0,8999	334,02		322,93
0,9510	334,48		322,84
1	335,02		

Tabela 20 – Dados experimentais obtidos para o sistema trilinolenina₍₁₎ + ácido esteárico₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$
0	342,25	
0,1012	341,31	251,17
0,2992	337,78	251,14
0,5023	334,03	250,94
0,7007	328,37	250,74
0,8002	323,93	250,42
0,8494	319,91	251,15
0,8830	317,57	250,93
0,9102	314,25	
0,9402	311,57	250,60
0,9700	305,72	251,32
1	251,10	

Tabela 21 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido linoléico₍₁₎ + triestearina₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$
0	345,27	
0,1235	345,29	263,76
0,2076	344,84	262,57
0,3078	344,31	263,44
0,3977	343,84	263,81
0,4976	343,01	263,86
0,6032	342,06	264,45
0,7013	341,00	264,98
0,8010	338,98	267,15
0,9019	334,77	267,49
0,9910	323,73	266,39
1	267,83	

Tabela 22 – Dados experimentais obtidos para o sistema tripalmitina₍₁₎ + triestearina₍₂₎

X₁	T_{fusão} (K)	T_{eutético} (K)	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)
0	345,27		327,80		
0,1038	344,86		321,21	334,81	
0,1992	344,09		320,28	331,53	
0,3045	343,20		318,95	331,46	
0,4003	342,24		318,61	331,00	
0,4994	341,22	335,84	318,49	329,97	
0,5997	339,69	335,56	318,40	329,28	
0,6497	338,89	336,12	318,36	329,12	327,08
0,7000	318,42	335,98	318,42	329,08	326,84
0,7503	336,23		318,46	328,81	326,6
0,7992	336,09		318,38	328,16	326,01
0,8492	336,25		318,55		
0,9010	337,58	335,33	318,28		
1	338,79		318,41		

Tabela 23 – Dados experimentais obtidos para o sistema trioleína₍₁₎ + tripalmitina₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/trans}} \text{ (K)}$
0	338,79	318,41
0,1141	338,29	
0,2072	337,84	274,61
0,3038	337,31	276,02
0,4041	336,47	277,72
0,5013	335,45	277,89
0,5985	334,03	278,06
0,7011	332,15	278,15
0,8002	329,78	278,15
0,9005	325,46	278,50
1	278,43	

Tabela 24 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido oléico comercial⁽¹⁾ + tripalmitina⁽²⁾

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/trans}} \text{ (K)}$
0	338,79	318,41
0,1472	338,37	
0,2875	337,49	281,23
0,4595	336,28	281,49
0,4988	335,85	281,63
0,6990	333,97	281,60
0,7998	331,37	281,64
0,8497	330,01	281,59
0,8981	327,69	281,66
0,9402	324,92	282,04
0,9706	320,56	281,66
1		281,92

Tabela 25 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido trioleína comercial₍₁₎ + ácido palmítico₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$
0	335,02	
0,0980	333,51	
0,3003	328,59	257,85
0,4998	321,81	
0,6996	312,48	
0,7991	308,40	
0,8497	303,74	258,48
0,9374	295,62	259,16
0,9677		258,66
1	257,65	

Tabela 26 – Dados experimentais obtidos para o sistema óleo de arroz₍₁₎ + triestearina₍₂₎

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição}} \text{ (K)}$
0	345,27		
0,1985	344,79	250,00	
0,3518	343,27		
0,5019	341,66	249,76	
0,6997	339,30	250,47	
0,7996	337,31		
0,8507	335,50	253,56	
0,90006	333,50	252,05	263,17
0,9491	329,45	253,14	264,63
0,9787	325,14	251,17	264,25
1		250,91	264,03

Tabela 27 – Dados experimentais obtidos para o sistema óleo de palma⁽¹⁾ + triestearina⁽²⁾

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$
0	345,27
0,0996	345,06
0,2005	344,28
0,2942	343,58
0,3859	342,78
0,5003	341,8
0,6048	340,17
0,7000	339,03
0,7990	337,00
0,9005	333,00
1	311,56

Apêndice C - Parâmetros *UNIFAC*

Tabela 28 - Parâmetros interação de grupos *UNIFAC* líquido-líquido (MAGNUSSEN et al., 1981)

Grupo	CH	CH ₂	CH ₃	COOH	CH ₂ COO	CH=CH
CH	0	0	0	139,4	972,4	74,54
CH ₂	0	0	0	139,4	972,4	74,54
CH ₃	0	0	0	139,4	972,4	74,54
COOH	1744	1744	1744	0	-117,6	-48,52
CH ₂ COO	-320,1	-320,1	-320,1	1417	0	485,6
CH=CH	292,3	292,3	292,3	1647	-577,5	0

Tabela 29 - Parâmetros interação de grupos *UNIFAC* líquido-vapor (HANSEN et al., 1991)

Grupo	CH	CH ₂	CH ₃	COOH	CH ₂ COO	CH=CH
CH	0	0	0	663,5	232,1	86,02
CH ₂	0	0	0	663,5	232,1	86,02
CH ₃	0	0	0	663,5	232,1	86,02
COOH	315,3	315,3	315,3	0	-256,3	1264
CH ₂ COO	114,8	114,8	114,8	660,2	0	132,1
CH=CH	-35,36	-35,36	-35,36	318,9	37,85	0

Tabela 30 - Parâmetros estruturais do *UNIFAC*

Grupo	R_k	Q_k
CH	0,4469	0,228
CH ₂	0,6744	0,540
CH ₃	0,9011	0,848
COOH	1,3013	1,224
CH ₂ COO	1,6764	1,420
CH=CH	1,1167	0,867

Apêndice D - Composição dos sistemas complexos

Tabela 31 - Provável composição em triglicerídeos da trioleína comercial e dos óleos de palma e de farelo de arroz. As letras indicam os ácidos graxos que originaram o triglicerídeo: L - láurico; M - mirístico; P - palmítico; Po - palmitoléico; S - esteárico; O - oléico; Li - linoléico; Le - linolênico; Mo - miristoléico; A - araquídico

Grupo	Triglicerídeo Principal	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Trioleína Comercial		Óleo de Palma		Óleo de Farelo de arroz	
			% Molar	% Mássica	% Molar	% Mássica	% Molar	% Mássica
46:1 ^a	LOP	777,28	—	—	0,85	0,78	—	—
48:0	PPP	807,35	—	—	5,91	5,63	—	—
48:1	MOP	805,33	0,59	0,54	1,55	1,47	—	—
48:2	OOL ^b	803,31	0,85	0,78	0,66	0,62	—	—
50:0	PPS	835,40	—	—	1,83	1,80	—	—
50:1	POP	833,37	0,73	0,74	28,75	28,27	4,66	4,48
50:2	PLiP ^b	831,35	5,37	5,11	7,06	6,92	4,25	4,07
50:3	PLeP ^b	829,35	3,22	3,06	—	—	0,63	0,60
50:4	MoOLi	827,35	0,52	0,49	—	—	—	—
52:1	POS	861,45	—	—	5,98	6,07	0,87	0,86
52:2	POO	859,40	8,86	8,72	23,42	23,74	11,73	11,61
52:3	POLi ^b	857,39	10,87	10,67	9,91	10,02	18,84	18,62
52:4	PLiLi ^b	855,37	2,41	2,36	1,12	1,13	8,98	8,85
52:5	PLiLe	853,37	—	—	—	—	0,80	0,78
54:1	POA	889,49	—	—	0,82	0,86	—	—
54:2	SOO	887,46	2,59	2,63	2,49	2,60	1,30	1,33
54:3	OOO	885,44	43,28	43,88	5,70	5,96	8,25	8,42
54:4	OOLi	883,43	16,89	17,09	3,25	3,39	17,51	17,83
54:5	OLiLi	881,41	2,22	2,24	0,70	0,73	15,18	15,42
54:6	LiLiLi	879,43	—	—	—	—	5,49	5,56
54:7	LiLiLe	877,38	—	—	—	—	0,64	0,65
56:3	OLiA ^b	913,52	1,59	1,67	—	—	0,59	0,62
56:4	LiLiA	911,50	—	—	—	—	0,28	0,30
total			100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

^a Em x:y x é o número de carbonos (exceto carbonos do glicerol) e y é o número de duplas ligações

^b No caso da trioleína os principais triglicerídeos destes grupos são MPoO (48:2), MOO (50:2), MOli (50:3), PoOO (52:3), PoOLi (52:4), respectivamente